## POLITECNICO DI TORINO Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

# Caratterizzazione del comportamento di celle agli ioni di litio sottoposte a Ciclazione Galvanostatica e Nail Penetration Test



#### Relatore

Davide Papurello

#### Azienda

INRiM – Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica

#### Tutor aziendale

Giuseppina Lopardo

Anno accademico 2022-2023

#### Correlatori

Davide Dessantis Fabio Bertiglia Giuseppe Braccialarghe

**Candidato** Guido D'Incà

A mia madre.

# Indice

Acronimi1	0
Sommario1	2
1. Introduzione	3
2. Batterie agli ioni di Litio	6
2.1. Packaging1	8
2.2. La cella elettrochimica	0
2.2.1. Il Catodo	0
2.2.2. L'Anodo	2
2.2.3. L'elettrolita	4
2.2.4. Il separatore	.6
3. Cause di fallimento di una batteria2	7
3.1. Cortocircuito interno della cella	1
3.2. Cortocircuito esterno della cella	5
3.3. Deformazione meccanica e impatto	7
3.4. Sovraccarica della cella4	0
3.5. Sovrascarica della cella4	-2
3.6. Esposizione alle alte temperature4	3
4. Sistema di Gestione della Batteria (BMS)4	4
5. Fuga termica4	7
5.1. Pericoli e fattori di rischio	0
5.1.1. Chimica della cella5	1
5.1.2. Stato di carica e capacità della cella5	2
5.1.3. Propagazione termica	4
6. NPCO - Nail Penetration and Crush Option	6
7. Materiali e Metodi	0
7.1. Taratura del sistema e delle termocoppie6	0
7.1.1. Taratura del sistema di lettura delle termocoppie6	5
7.1.2. Taratura delle termocoppie	7
7.2. Ciclazione galvanostatica	'2
7.2.1. Batteria prismatica Samsung BEV 50Ah in PHEV27	′4
7.2.2. Cablaggio batteria pre-test7	'5
7.2.3. Risultati ottenuti dalle ciclazioni7	6

7.	.3. Pro	ve di NPCO effettuate	.85
	7.3.1.	Batteria cilindrica ICR18650-26H	.85
	7.3.2.	Batteria cilindrica INR18650-29E	.86
	7.3.3.	Allestimento batteria pre-test	87
	7.3.4.	Risultati ottenuti dalle prove di NPCO	.89
8.	Conclus	sioni	.97
Bibl	liografia		.99

# **Indice delle Figure**

Figura 1: La diffusione delle autovetture elettriche è dominata da Cina, Stati Uniti e UE [1]	13
Figura 2: Componenti principali di una cella agli ioni di litio [4].	16
Figura 3: Principio di funzionamento di una cella agli ioni di litio in fase di scarica [4]	17
Figura 4: Interconnessione delle celle [4].	17
Figura 5: Topologie di base dei moduli di batteria, a) modulo in serie e b) modulo in parallelo	
[5]	18
Figura 6: Tipi di custodia esterna comuni per le celle delle batterie agli ioni di litio [1]	18
Figura 7: La forma del packaging delle celle della batteria influenza la densità della batteria e	
la dissipazione del calore [1]	19
Figura 8: Il catodo tra i componenti della cella	20
Figura 9: Caratteristiche dei materiali catodici delle celle agli ioni di litio [7]	21
Figura 10: L'anodo tra i componenti della cella	22
Figura 11: Profili DSC di materiali di carbonio anodico con diverse morfologie [9]	22
Figura 12: Profili DSC che mostrano il contributo di anodo, catodo ed elettrolita alle reazioni	
termiche della cella [9]	23
Figura 13: L'elettrolita tra i componenti della cella	24
Figura 14: Comportamento termico di due tipi di elettrolita [10]	24
Figura 15: Il separatore tra i componenti della cella	26
Figura 16: Confronto della velocità di rilascio del calore rispetto al tempo per EV e analoghi	
test su veicoli ICE per una determinata casa automobilistica [11].	27
Figura 17: Incendio batteria di un veicolo Tesla [15]	29
Figura 18: Cause principali dell'incremento di temperatura di una cella agli ioni di litio [3]	30
Figura 19: Meccanismi di fuga termica alla base delle temperature caratteristiche [17]	31
Figura 20: Eventi iniziatori della Fuga Termica [18].	32
Figura 21: Tre livelli di cortocircuito interno [18]	33
Figura 22: Tipi di percorsi del cortocircuito all'interno della cella [9].	34
Figura 23: Test di cortocircuito su celle EiG di vecchio e nuovo design [8]	35
Figura 24: eventi a seguito della deformazione meccanica [1]	37
Figura 25: a) Primo esempio di evento a seguito di penetrazione del pacco batteria; b) Secondo	
esempio di evento a seguito di penetrazione del pacco batteria [19]	39
Figura 26: Fase di carica di una cella agli ioni di litio [1].	40
Figura 27: a) Incidente a seguito di un processo di ricarica; b) Medesimo incidente nella	
stazione di ricarica [19].	41
Figura 28: Fase di scarica di una cella agli ioni di litio [1]	42
Figura 29: Risposta dei dispositivi di sicurezza alle reazioni e agli abusi e risultato finale [20].	
	44
Figura 30: Cause di surriscaldamento delle celle e meccanismo di attivazione della fuga	
termica [21].	45
Figura 31: Finestra operativa per una cella LIB [1]	47
Figura 32: Finestra operativa per una cella LIB [22]	47
Figura 33: Temperature critiche caratteristiche della fuga termica [17]	48

Figura 34: Curve di temperatura in funzione del tempo per celle con materiali catodici diversi
[25]
Figura 35: Curve del tasso di temperatura in funzione della temperatura per celle con materiali
catodici diversi [25]
Figura 36: a) Tensione vs Tempo; b) Stato di carica SOC che influenza l'intensità della Fuga
Termica [23]
Figura 37: a) Temperatura vs tempo; b) Pressione vs tempo [24]53
Figura 38: Propagazione del guasto all'interno del pacco batteria [8]
Figura 39: Fasi del Nail penetration test [6]
Figura 40: Eventi successivi alla penetrazione del chiodo sulla cella [18]56
Figura 41:a) Nail penetration test su cella; b) Confronto tra cella costituita da microcapsule
autoestinguenti e cella formata da separatore in PE [26]57
Figura 42: Percorso del flusso di corrente nella prova di penetrazione del chiodo [27]58
Figura 43: Percorso del flusso di corrente nella prova di penetrazione del chiodo di una cella
con SCO incorporato [27]
Figura 44: a) ARC con camera EV <sup>+</sup> ; b) Ciclatore multicanale ARBIN60
Figura 45: Calibratore Beamex® MC6
Figura 46: Rappresentazione dell'Effetto Seebeck
Figura 47: Termocoppie appartenenti al ciclatore
Figura 48: Curve di taratura
Figura 49: Rappresentazione di un sistema di termostatazione
Figura 50: Curve di correzione della temperatura per ogni canale del ciclatore
Figura 51: Prima fase della taratura: isolamento termocoppia
Figura 52: Seconda fase della taratura: a) Bagno con alcol etilico anidro; b) Bagno con acqua
deionizzata
Figura 53: Terza fase della taratura: Isolamento della giunzione
Figura 54: Quarta fase della taratura: Recipiente Dewar per il giunto freddo
Figura 55: Rappresentazione schematica dei collegamenti avvenuti
Figura 56: Rappresentazione reale dei collegamenti avvenuti
Figura 57: Ciclatore multicanale ARBIN
Figura 58: Scheda tecnica della batteria prismatica Samsung BEV 50Ah [29]74
Figura 59: Batteria prismatica isolata con cotone
Figura 60: Termocoppia collegata al canale del ciclatore
Figura 61: Polarizzazione delle celle in funzione della corrente di esercizio
Figura 62: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/1077
Figura 63: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/5
Figura 64: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/3
Figura 65: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/2
Figura 66: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per 1C
Figura 67: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per 2C
Figura 68: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per 3C
Figura 69: Capacità di Carica / Scarica ed efficienza coulombica sul Numero di cicli
Figura 70: Batteria cilindrica ICR18650-26H
Figura 71: Scheda tecnica batteria cilindrica ICR18650-26H [30]85
Figura 72: Batteria cilindrica INR18650-29E

# Indice delle Tabelle

.14
.14
.20
.38
.46
.50
.71
.82
.83

## Acronimi

NPCO - Nail Penetration & Crush Option;

INRiM - Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica;

LIB - Lithium-ion battery;

SEI - Solid Electrolyte Interface;

LCO - Litio-Biossido di cobalto;

LFP - Litio e Fosfato di Ferro;

NMC - Litio-Nichel-Manganese-Cobalto;

LMO - Ossido di Litio e Manganese;

NCA - Ossido di alluminio al nichel e cobalto di litio;

LTO - Ossido di litio e Titanio;

ICE - Veicolo a combustibili fossili;

PHEV - Plug-in hybrid electric vehicle;

BEV - Battery Electric Vehicle;

HRR - Heat Release Rate;

HF - Acido fluoridrico;

ISC - Internal Short Circuit;

SOC - State of charge;

SCO - Short-circuit object;

CC - Costant Current;

CV - Costant Voltage;

CID - Dispositivo di interruzione della corrente;

PTC - Dispositivo a coefficiente di temperatura positivo;

BMS - Sistema di gestione della batteria.

### Sommario

La domanda di veicoli stradali alimentati a batteria agli ioni di litio continua ad aumentare in tutto il mondo. Di conseguenza, sarà sempre più probabile un coinvolgimento di tali veicoli in incidenti stradali. Questi eventi possono danneggiare la batteria agli ioni di litio e potenzialmente innescare incendi difficili da gestire (rilascio termico e sostanze tossiche); di conseguenza rappresentano una minaccia per gli occupanti e i soccorritori, nonché per coloro che sono coinvolti nelle operazioni post-incidente. Per utilizzare le batterie agli ioni di litio in sicurezza è necessario mantenere le celle in un range di tensione e temperatura definiti: tuttavia, crash o guasti, come anticipato, possono portare i parametri al di fuori di tale finestra operativa.

Questo lavoro, dunque, approfondisce e fornisce informazioni di base sulle batterie agli ioni di litio e sulle possibili cause di fallimento, analizzandone le conseguenze. Successivamente si descrivono le sperimentazioni condotte sottoponendo vari tipi di celle a diverse condizioni di abuso e di stress. Nello specifico, in prima battuta è stata eseguita una ciclazione galvanostatica su una cella prismatica Samsung BEV 50Ah in PHEV2, utilizzando un ciclatore multicanale ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000, attraverso cui è stato possibile studiare la degradazione della cella stessa. Sono stati poi analizzati l'andamento della temperatura e della tensione nel tempo a diversi C<sub>rate</sub> e i valori di capacità di carica e scarica della cella all'aumentare del numero di cicli per ogni C<sub>rate</sub>.

Successivamente alcune celle cilindriche di due tipologie differenti, ICR18650-26H e INR18650-29E, sono state sottoposte a diverse prove di NPCO (Nail Penetration & Crush Option): in questo modo, è stato possibile visualizzare le diverse prestazioni delle celle, all'interno di un Accelerated Rate Calorimeter (ARC), a seguito della penetrazione del chiodo. Si è potuto studiare l'andamento della temperatura e del tasso di temperatura nel tempo nelle diverse prove effettuate, così come la pressione e il tasso di pressione.

Si sottolinea, infine, che le suddette prove sono state soggette a uno studio approfondito dell'incertezza di misura eseguito presso l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRiM). È stata infatti eseguita la taratura delle termocoppie appartenenti al ciclatore multicanale ARBIN e la taratura dei canali dello stesso. In questo modo è stato possibile ottenere misure accurate e riferibili ai campioni nazionali.

#### 1. Introduzione

A partire dalla rivoluzione industriale, si è sempre più verificato un notevole aumento delle emissioni di anidride carbonica, le quali hanno comportato un innalzamento della temperatura media della Terra, fenomeno noto come "riscaldamento globale". Nel dicembre del 2015, i Paesi di tutto il mondo hanno negoziato l'accordo di Parigi, in cui sono state discusse le azioni da intraprendere per attenuare il fenomeno del riscaldamento globale [1]. In particolare, il settore dei trasporti, che è responsabile di oltre il 20% delle emissioni totali di anidride carbonica, si sta orientando verso fonti di energia alternative ai classici combustibili fossili. Infatti, i veicoli elettrici, in sostituzione dei veicoli a motore, stanno facilitando il processo di decarbonizzazione, grazie alle innovazioni tecnologiche delle batterie. Le batterie agli ioni di litio, con la loro alta densità di energia e la lunga durata del ciclo, sono considerate la scelta più promettente per i veicoli elettrici.

I dati dell'Agenzia internazionale dell'energia fino al 2017, presentati nella Figura 1, mostrano che la maggior parte delle autovetture elettriche nel mondo si trova nella Repubblica popolare cinese (Cina), nell'Unione europea (UE) e negli Stati Uniti d'America (USA). Nel 2017, circa il 40 % di tutte le autovetture elettriche nel mondo circolava in Cina. Al secondo posto c'è l'UE con circa 870.000 autovetture elettriche. Questo è relativamente vicino agli Stati Uniti, dove sono state registrate 760.000 autovetture elettriche per lo stesso anno [1].



Figura 1: La diffusione delle autovetture elettriche è dominata da Cina, Stati Uniti e UE [1]

Ci sono infatti diversi vantaggi significativi con l'elettrificazione. Con essa sono state ridotte le emissioni e i veicoli elettrici sono sicuramente più efficienti rispetto ai veicoli alimentati a combustibili fossili. Ciò è stato osservato in particolare da R. Smit et al. [2] che hanno messo a confronto i diversi veicoli alimentati a combustibile fossile ICE con i veicoli elettrici PHEV e BEV come riportato in Tabella 1.

Vehicle		Energy Loss		WTW	Energy use
Technology	WTT	TTW	WTW	Efficiency	kWh/km
ICEV petrol	20%	82%	86%	14%	1.36
ICEV diesel	20%	75%	80%	20%	0.95
ICE LPG	10%	82%	84%	16%	1.19
ICE CNG	25%	75%	81%	19%	1.00
PHEV	25%	40%	55%	45%	0.42
FCV	60%	45%	78%	22%	0.87
BEV	21%	15%	33%	67%	0.28

Tabella 1: Confronto delle efficienze tra veicoli elettrici e a combustibile fossile [2].

Tuttavia, ci sono diverse opzioni per guidare completamente o parzialmente con l'energia elettrica. A seconda della definizione di veicolo elettrico, possono essere ibridi, ibridi plug-in, con autonomia estesa, elettrici a batteria o elettrici a celle a combustibile. Una panoramica di questi e delle loro abbreviazioni comuni può essere vista di seguito nella Tabella 2. Si noti che queste classificazioni riflettono principalmente il modo in cui è configurato il gruppo propulsore di un veicolo.

Vehicle	1 <sup>st</sup> Motor	2 <sup>nd</sup> Motor	Acronym	Electric Range² [km]	Power Source
Conventional vehicle	Internal combustion engine (ICE)	None	ICEV	o	Fossil-fuel
Hybrid electric vehicle	ICE	Electric machine (EM)	HEV	0 to 10	Fossil-fuel combined with Lead-acid, NiMH or Li-ion battery
Plug-in hybrid electric vehicle	ICE or electric machine (EM)	EM or ICE	PHEV	20 to 85	Fossil-fuel combined with Li-ion battery
Range extended electric vehicle	EM	ICE	REEV or PHEV	75-145	Fossil fuel combined with Li-ion battery
Battery electric vehicle	EM	None	BEV	80 to 400	Li-ion battery
Fuel cell electric vehicle	EM	None	FCEV	160 to 500	Fuel cell, can be combined with Li-ion battery or supercapacitor

Tabella 2: Classificazione dei veicoli stradali elettrici [1].

Quindi i veicoli elettrici e ibridi stanno assistendo a un progressivo aumento sulle strade di tutto il mondo, cambiando in modo significativo l'industria automobilistica a livello globale nell'ultimo decennio. Ma con l'incremento di questi nuovi veicoli basati su fonti di energia elettrica emergono domande relative ai loro problemi di sicurezza, ai loro componenti e alla tecnologia di supporto nell'infrastruttura costruita. Sono proprio i recenti tentativi di ridurne i costi e la necessità di aumentare la densità energetica che hanno portato a problemi di sicurezza, come, ad esempio, l'instabilità termica della batteria. La batteria agli ioni di litio contiene infatti materiali reattivi e infiammabili e l'ossigeno può essere rilasciato se la cella viene riscaldata. In caso di malfunzionamento o di un incidente, quindi la cella potrebbe riscaldarsi e andare in fuga termica come verrà spiegato nei paragrafi successivi e ciò potrebbe essere accompagnato dal rilascio di gas tossico, fuoco, fiamme a getto ed esplosioni [3].

Per questo motivo la tesi sottolinea l'aspetto della sicurezza di queste batterie con l'obiettivo di analizzarne il comportamento termico ed elettrochimico in condizioni di abuso. Nello specifico, in prima battuta è stata eseguita una ciclazione galvanostatica su una cella prismatica Samsung BEV 50Ah in PHEV2, utilizzando un ciclatore multicanale ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000, attraverso cui è stato possibile studiare la degradazione della cella stessa.

Successivamente alcune celle cilindriche di due tipologie differenti, ICR18650-26H e INR18650-29E, sono state sottoposte a diverse prove di NPCO (Nail Penetration & Crush Option): in questo modo, è stato possibile visualizzare le diverse prestazioni delle celle, all'interno di un Accelerated Rate Calorimeter (ARC), a seguito della penetrazione del chiodo. Si è potuto studiare l'andamento della temperatura e del tasso di temperatura nel tempo nelle diverse prove effettuate, così come la pressione e il tasso di pressione.

Ma prima di andare ad analizzare quale sarebbe il reale comportamento delle suddette celle e le loro prestazioni, è necessario apprenderne la loro composizione e il loro principio di funzionamento, come descritto nel paragrafo successivo.

## 2. Batterie agli ioni di Litio

Esistono diversi sistemi di accumulo di energia elettrochimica che vengono definiti "Batterie al litio": ciò si ha nel momento in cui l'elemento litio viene utilizzato in forma pura o legata come materiale attivo [4]. Questo include le "batterie primarie" non ricaricabili come le batterie al litio metallico. Però il termine è utilizzato per le cosiddette "batterie secondarie" che possono essere ricaricate e sono quindi utilizzate nei veicoli elettrici, ma anche in gran numero in un'ampia varietà di applicazioni mobili (es. telefoni, notebook, macchine utensili). Le batterie secondarie sono in realtà "accumulatori" per la loro capacità di ricaricarsi e riutilizzarsi.



Figura 2: Componenti principali di una cella agli ioni di litio [4].

Come tutte le altre batterie, le batterie agli ioni di litio sono costituite da un elettrodo negativo e uno positivo, che hanno una differenza di potenziale e sono separati da un separatore, come è possibile notare dalla Figura 2. Tra i poli di carica opposta, c'è un elettrolita conduttivo, che consente il libero movimento degli ioni di litio durante il processo di carica e scarica. L'elettrodo negativo (anodo) è tipicamente costituito da grafite e l'elettrodo positivo (catodo) da un ossido di litio metallico, per cui sono possibili varie varianti chimiche (ad esempio NCM o NCA). Quando la batteria viene azionata, gli elettroni vengono dissipati attraverso i conduttori nei materiali attivi, il portatore di carica viene trasferito per reazione chimica a uno ione di litio, che viene infine diffuso nell'elettrolita e attraverso il separatore poroso all'altro elettrodo e ivi immagazzinato nel reticolo cristallino del materiale attivo. I reticoli cristallini dei materiali attivi rimangono intatti, quindi il processo è reversibile ma non illimitato (la durata della batteria dipende dai cicli di carica). Quando la batteria è scarica, tutti gli ioni di litio vengono immagazzinati nell'ossido di metallo; durante la carica migrano di nuovo nella grafite.

La Figura 3 illustra come funziona una batteria agli ioni di litio:



Figura 3: Principio di funzionamento di una cella agli ioni di litio in fase di scarica [4].

Durante la guida di un veicolo elettrico (scarica), gli ioni di litio dal materiale attivo dell'elettrodo negativo passano attraverso il separatore all'elettrodo positivo e vi si depositano nel reticolo cristallino dell'elettrodo corrispondente all'ossido di metallo. Allo stesso tempo, gli elettroni si spostano all'esterno della batteria tramite un collegamento del cavo elettrico dal collettore (rame) dell'elettrodo negativo al collettore (alluminio) dell'elettrodo positivo e forniscono al motore elettrico, come utilizzatore di energia, l'energia elettrica richiesta. Quando si carica il veicolo elettrico presso una stazione di ricarica, questo processo è invertito: gli ioni di litio tornano dall'elettrodo positivo a quello negativo secondo lo stesso principio e vengono reintegrati nella grafite.

Per raggiungere i parametri di potenza, come le tensioni (V) o le energie (Wh) richieste per la guida puramente elettrica, molte singole celle agli ioni di litio devono essere interconnesse come mostrato in Figura 4.



Figura 4: Interconnessione delle celle [4].

Ciò si traduce nel design modulare tipico delle batterie di trazione, in cui diverse celle di base sono assemblate in un modulo e quindi diversi moduli in un sistema di batterie, costituendo quindi la batteria del veicolo vera e propria.

Con questa architettura, le batterie di trazione che abilitano puramente l'azionamento elettrico hanno in genere livelli di tensione compresi tra 200 e 400 V e potenze dell'azionamento elettrico superiori a 20 kW.

I vari moduli possono essere composti da batterie che sono collegate in serie o in parallelo come riportato in Figura 5 [5]:



Figura 5: Topologie di base dei moduli di batteria, a) modulo in serie e b) modulo in parallelo [5]

Il collegamento in serie può aumentare efficacemente il livello di tensione del modulo batteria, mentre il collegamento in parallelo ne aumenta la capacità [5].

#### 2.1. Packaging

Il materiale di imballaggio viene utilizzato per proteggere i componenti elettrochimici della cella della batteria agli ioni di litio [1]. Questo packaging può essere di diversi materiali e forme. In quanto tali, le Lithium-ion batteries (LIB) sono talvolta indicate come celle cilindriche, prismatiche o pouch. Questi sono mostrati nella Figura 6.



Figura 6: Tipi di custodia esterna comuni per le celle delle batterie agli ioni di litio [1].

Le celle cilindriche hanno una stabilità meccanica molto elevata in quanto la loro forma distribuisce le forze, dovute all'aumento della pressione interna, in modo uniforme sulla circonferenza. La loro forma rende più difficile confezionarli insieme in modo efficiente poiché si perde una notevole quantità di spazio quando li si dispone in una forma rettangolare. Ciò, tuttavia, permette il libero flusso dell'aria attorno a un gruppo di celle cilindriche con conseguente gestione termica migliorata [1]. Le celle prismatiche sono comunemente utilizzate per le batterie da trazione per autoveicoli, una batteria utilizzata per alimentare la propulsione dei veicoli elettrici a batteria (BEV). La loro forma prismatica li rende più facili da integrare in un pacco batteria rispetto alle celle cilindriche, come mostra la Figura 7.



Figura 7: La forma del packaging delle celle della batteria influenza la densità della batteria e la dissipazione del calore [1].

Ciò può rendere più difficile la regolazione delle loro temperature. Il contenuto delle celle prismatiche segue il principio delle celle cilindriche. Invece di arrotolare, diversi strati degli attuali pacchetti di raccolta vengono posti uno sopra l'altro. Di conseguenza, le celle prismatiche tendono ad essere compattate, il che si traduce in sollecitazioni meccaniche relativamente elevate sul pacchetto prismatico.

Le celle pouch conservano il loro contenuto all'interno di una busta di alluminio flessibile anziché all'interno di un contenitore rigido. In questo caso, il gruppo collettore viene impilato all'interno della confezione della sacca, piuttosto che arrotolato. Ciò fornisce la maggior parte dello spazio all'interno della confezione da utilizzare per il materiale elettrochimico e quindi consente un'elevata densità di energia per cella. La loro forma piatta consente inoltre un'efficienza di confezionamento molto elevata del 90-95 % quando si tratta di integrarli nei pacchi batteria. Di conseguenza, anche la gestione della temperatura diventa più importante per questo tipo di cella, poiché è più difficile dissipare il calore. La loro struttura morbida può anche essere un inconveniente, in quanto li rende vulnerabili ai danni meccanici esterni. Inoltre, le celle pouch richiedono una struttura di supporto in quanto non sono meccanicamente rigide. Come riportato da D.Montgomery et al. [6] una cella pouch ha una custodia flessibile che si gonfia a causa della generazione interna di gas a temperature più elevate. Questo processo può quindi influenzare il profilo termico poiché gli strati della cella si allontanano gli uni dagli altri.

#### 2.2. La cella elettrochimica

Una cella LIB è costituita da diversi materiali elettrochimici. Questi includono catodo, anodo, separatore ed elettrolita e collettori come mostrato in Figura 8. Ciascuno di essi gioca un ruolo nelle proprietà delle batterie in termini di energia specifica, durata, sicurezza e costo.

#### 2.2.1. Il Catodo



Il tipo di materiale catodico viene spesso utilizzato per classificare le batterie agli ioni di litio in gruppi. Ciò è dovuto principalmente al fatto che la loro chimica è una delle variabili principali nella loro costruzione [1]. Sono disponibili molte opzioni diverse, come descritto in Tabella 3.

Figura 8: Il catodo tra i componenti della cella

	Specific Energy	Voltage at 50% SOC	Life	Safety	Cost
LFP	160 Ah/kg	3.4 V	High	High	Medium
LMO	100-120 Ah/kg	4 V	Low	Medium	Low
LCO	155 Ah/kg	3.9 V	Medium	Low	Medium
NCA	180 Ah/kg	3.7 V	Medium	Low	High
NMC	160 Ah/kg	3.8 V	High	Medium	High

Tabella 3: Panoramica delle proprietà dei materiali catodici comuni [1].

Il materiale catodico Litio-Biossido di cobalto (LCO) è comune in un gran numero di dispositivi di consumo come gli smartphone. Offre capacità e tensione relativamente elevate rispetto ad altri materiali catodici ed è relativamente facile da produrre. Vi sono tuttavia notevoli problemi di sicurezza, specialmente a temperature elevate e condizioni di sovraccarico. L'introduzione di nuove applicazioni, come i veicoli elettrici, in un mercato dominato dai veicoli alimentati in modo convenzionale comporta vari rischi, tra i quali la gestione e la sicurezza del veicolo elettrico, nonché del pacco batteria. Pertanto, non è possibile scendere a compromessi sulla sicurezza e accettare il rischio che i veicoli elettrici prendano fuoco a causa del guasto della LIB, anche in caso di abuso. L'industria automobilistica, quindi, evita generalmente i prodotti chimici noti per la loro bassa stabilità termica.

Invece, optano per materiali catodici più sicuri come Litio Ferro Fosfato (LFP), che viene utilizzato quando la sicurezza, i costi e la durata sono prioritari rispetto alla

densità energetica. Non ha tendenza a incendiarsi o esplodere anche a temperature fino ai 300 °C [1]. Inoltre, ferro e fosforo sono atossici ed ecologicamente innocui.

Anche il Litio-Nichel-Manganese-Cobalto (NMC), è quello più comunemente usato e rappresenta un buon compromesso tra buona densità energetica, alta tensione e prezzo accessibile. La proporzione dei diversi materiali ne influenza le proprietà. In generale, si sta aumentando il contenuto di Nichel a discapito del cobalto, perché quest'ultimo è un elemento raro, che di solito viene estratto dai minerali di nichel o rame con un procedimento molto complesso e ad alto impatto ambientale [1].

Occorre considerare anche l'Ossido di Litio e Manganese (LMO) che ha vantaggi in termini di sicurezza, stabilità termica e prezzo.

Se l'attenzione è però rivolta alle prestazioni, all'energia e alla durata, il catodo Litio-Nichel-Cobalto-Alluminio NCA è l'ideale [7]. Lo svantaggio, però, sono i costi elevati e il livello di sicurezza inferiore, che a loro volta rendono necessarie complesse misure di protezione. Di regola, l'NCA è usato dove sono importanti le prestazioni, la capacità di ricarica veloce e l'autonomia con un peso ridotto.

La Figura 9 mostra le principali caratteristiche dei materiali catodici in questione:



Figura 9: Caratteristiche dei materiali catodici delle celle agli ioni di litio [7].

Le prestazioni sono il principale fattore di influenza quando i produttori scelgono determinati materiali catodici senza scendere a compromessi sulla sicurezza. Per ottenere prestazioni elevate e un'accelerazione rapida, una batteria deve essere in grado di fornire molta potenza. Quando sono necessari percorsi più lunghi, l'attenzione si sposta sul raggiungimento di un'elevata densità di energia. Normalmente sono desiderabili sia l'alta potenza che l'alta densità di energia e oggi NMC o NCA, accoppiato con anodi di grafite, è il più comune [1].

Le caratteristiche dei materiali catodici possono essere ulteriormente modificate miscelando diversi materiali catodici. Tali materiali sono indicati come materiali catodici ibridi o miscelati. Questa tecnologia è stata sviluppata da fornitori commerciali di batterie per autoveicoli e consiste in una miscela di due o più diversi materiali attivi. La miscelazione consente a diversi materiali catodici di completarsi a vicenda. Combina le migliori proprietà dei singoli materiali attivi e aiuta a ridurre le carenze dei materiali madre [1].



Figura 10: L'anodo tra i componenti della cella

Per l'anodo, diversi tipi di carbonio/grafite sono i più utilizzati in commercio [8]. Un altro materiale anodico commerciale è l'ossido di litio e titanio (LTO), Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> o altri composti di titanio, ad esempio LATP, LiAlTiPO<sub>4</sub>.

I materiali anodici sono scelti per avere un'elevata capacità, una bassa perdita irreversibile durante i cicli e una stabilità rispetto ai cicli e all'esposizione alle alte temperature. Gli anodi

di carbonio possono essere basati su grafite naturale o sintetica, possono avere un'area superficiale alta o bassa e possono avere una morfologia che varia da amorfa, sferica o a grani sfaldati.

Tutte queste proprietà del materiale influenzano la risposta termica dell'anodo in condizioni di abuso [9]. A titolo di esempio, D. H. Doughty et al. ne hanno condotto uno studio: nella Figura 11 sono infatti riportate le curve DSC (100% SOC) per tre materiali anodici di diversa morfologia. Gli anodi sono Sony hard carbon, MCMB (GEN1) e MAG10 flaky graphite (GEN2).



Figura 11: Profili DSC di materiali di carbonio anodico con diverse morfologie [9].

Tutti gli anodi hanno mostrato una rottura dello strato del SEI (Solid Electrolyte Interface) a partire da 120°C, ma con tassi di reazione diversi all'aumentare della temperatura. Si vuole precisare che lo strato del SEI è un elemento particolarmente importante per far funzionare le batterie agli ioni di litio, in quanto previene la decomposizione degli elettroliti durante le ricariche successive.

Inoltre, Il materiale anodico MAG10 ha mostrato il più alto livello di reazione a causa dello scarso strato di SEI formatosi sui bordi delle particelle.

Il contributo relativo del materiale anodico e catodico alla risposta dell'intera cella dipende dalla reattività specifica dei materiali attivi e dal carico di massa di ciascuno. A titolo di esempio, la Figura 12 mostra un confronto DSC tra anodo, catodo ed elettrolita per una cella GEN2 (MCMB/LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>).



Figura 12: Profili DSC che mostrano il contributo di anodo, catodo ed elettrolita alle reazioni termiche della cella [9].

L'anodo può avere un'entalpia specifica di reazione altrettanto grande (o più grande), ma la reazione è distribuita su un ampio intervallo di temperatura. Le reazioni al catodo avvengono a temperature più elevate e in un intervallo di temperatura molto più ridotto. Questo è spesso il risultato della fuga termica ad alta velocità di cui verrà discusso nei paragrafi successivi.

Anche l'uso di materiali anodici alternativi può influire sulla sicurezza delle celle. I materiali che funzionano a una tensione più elevata rispetto al potenziale del litio includono leghe di litio e vari materiali intercalanti, tra cui il titanato di litio (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, o LTO) e le leghe di metalli Li. I vantaggi di questi anodi sono una maggiore stabilità termica e il potenziale di prestazioni competitive nei progetti di celle ad alta velocità di carica.

#### 2.2.3. L'elettrolita



Figura 13: L'elettrolita tra i componenti della cella

I singoli componenti all'interno delle celle LIB sono immersi in ionicamente una soluzione conduttiva denominata elettrolita. Ouesto mezzo consente il trasporto di ioni tra gli elettrodi positivo e negativo. Svolge ruolo un molto importante nella sicurezza e nelle prestazioni generali delle LIB. Ci sono diversi tipi di possibili composizioni e disponibili, ma non tutte sono compatibili con altri componenti della batteria o in grado di mantenere la carica. La stragrande maggioranza degli

elettroliti per LIB sono soluzioni non acquose. Gli elettroliti utilizzati per le LIB sono normalmente costituiti da esafluorofosfato di litio (LiPF<sub>6</sub>), sali e solventi di carbonati organici come il carbonato di etilene (CE). La composizione delle soluzioni è rimasta per lo più la stessa nell'ultimo decennio. Ciò è dovuto a tre fattori chiave: i componenti elettrolitici sono molto sensibili, gli additivi sono diventati più efficaci e il fatto che l'industria delle batterie è stata riluttante a cambiare la catena di approvvigionamento esistente. La temperatura di esercizio dei componenti elettrolitici è limitata e in genere è compresa tra -20°C e +50°C.



Figura 14: Comportamento termico di due tipi di elettrolita [10]

È vero che l'elettrolita più usato è  $\text{LiPF}_6$ , ma A. Lecocq [10] ha condotto uno studio confrontando il comportamento termico di quest'ultimo con un altro tipo di elettrolita denominato LiFSI a diversi stati di carica SOC.

La Figura 14 mostra l'evoluzione dell'HRR (Heat Release Rate) in funzione del tempo per entrambe le tecnologie (celle LiPF<sub>6</sub> e LiFSI) ai diversi stati di carica. Se ci concentriamo sulla cinetica di rilascio del calore di combustione, come si può osservare dai profili HRR in Figura 14, i SOC 100 e 50% delle celle basate su LiFSI rivelano una cinetica più veloce rispetto a quella di tutte le altre celle (celle LiFSI a 0% SOC e celle LiPF<sub>6</sub> a 100, 50 e 0%). Il cambiamento nella cinetica delle celle a base di LiFSI a 100 e 50% SOC potrebbe essere attribuito al processo redox più netto e altamente esotermico che si verifica intorno ai 200 °C all'interfaccia tra l'elettrodo negativo litiato e l'elettrolita LiFSI. Questo fenomeno legato alla riduzione del LiFSI può comportare un aumento più rapido della temperatura interna della cella, che a sua volta fa evaporare prima l'elettrolita.

Inoltre, le celle LiFSI e LiPF6 scariche (0% SOC) in cui i processi redox sono assenti non si comportano allo stesso modo. I profili HRR delle celle a base di LiFSI mostrano un secondo picco più alto nell'ultima parte della combustione, che potrebbe essere associato al comportamento di combustione leggermente più reattivo dell'elettrolita a base di LiFSI. In questa fase, quindi, la combustione dell'elettrolita a base di LiFSI è stata osservata come più "esplosiva" rispetto a quella dell'elettrolita a base di LiPF6 e si è estinta in tempi più brevi, mentre, nella prima fase della combustione dell'elettrolita, i profili HRR relativi ai carbonati lineari erano abbastanza simili.

È noto che l'elettrolita LiPF<sub>6</sub> presenta un percorso di decomposizione endotermico prima dei 250 °C, mentre la decomposizione termica di LiFSI è esotermica e avviene più tardi, intorno ai 350 °C.

Come osservazione conclusiva, anche se le celle basate sul LiFSI possono comportare un rischio potenziale di esplosione, tenendo conto del rapido rilascio di calore ad alta SOC in un periodo di tempo relativamente breve, comunque risultano migliori delle celle basate sul LiPF<sub>6</sub> dal punto di vista della decomposizione termica, in quanto essa avviene a una temperatura più alta.

#### 2.2.4. Il separatore



Figura 15: Il separatore tra i componenti della cella

Il separatore impedisce che l'elettrodo positivo e quello negativo entrino in contatto tra loro consentendo il passaggio di quanti più ioni conduttori possibile attraverso di esso. Dal punto di vista della sicurezza ciò è molto importante. Se il separatore viene violato o si contrae in modo significativo, c'è il rischio che si verifichi un cortocircuito interno e a quel punto la barriera tra l'elettrodo

positivo e quello negativo viene violata innescando una generazione di calore seguita da reazioni chimiche incontrollabili ed emissione di quantità di gas che potrebbe provocare l'esplosione della custodia della cella. I separatori devono possedere quindi elevata resistenza, dilatazione termica trascurabile ed elevato punto di fusione.

D. H. Doughty et al. [9] affermano in particolare che la preoccupazione per i cortocircuiti interni ha portato alla ricerca di nuovi separatori, nonché modifiche ai materiali degli elettrodi esistenti. Sono stati ottenuti miglioramenti nella risposta di sicurezza introducendo particelle di ceramica come rivestimenti o inclusioni nel separatore per evitare cortocircuiti elettrici anche a temperature elevate. Ci sono due approcci di base:

- 1. Separatore composito (particelle di polimero e ceramica disperse nella massa del polimero);
- 2. Rivestimento di composito polimero/ceramico sul separatore o su uno (o entrambi) gli elettrodi.

L'uso di rivestimenti ceramici sembra essere molto diffuso. Lo strato resistente al calore svolge un ruolo chiave nella gestione della sicurezza impedendo il contatto tra lo strato anodico e lo strato catodico a livello di cella.

Negli ultimi anni la ricerca si è concentrata in particolare sullo sviluppo di meccanismi di protezione da sovraccarico interni e autoazionati per le batterie agli ioni di litio. I polimeri elettroattivi hanno la capacità di passare rapidamente dallo stato conduttivo a quello isolante e di sostenere alte densità di corrente. Possono inoltre fornire una protezione da sovraccarico per le batterie al litio ricaricabili quando sono impregnati in un separatore a membrana porosa. Una piccola quantità di polimero può fornire una protezione auto-attuata e reversibile per le celle di diversi tipi di chimica, fornendo un percorso elettricamente conduttivo per la carica elettrica in eccesso durante la sovraccarica [9].

## 3. Cause di fallimento di una batteria

La rottura di una cella può causare conseguenze gravi, come danni ad altri elementi del sistema. Questo è solo uno degli aspetti da considerare nell'utilizzo di queste batterie.

Infatti, è vero che i veicoli elettrici sono migliori dal punto di vista delle emissioni, ma è anche vero che dal punto di vista della sicurezza il rischio d'incendio e il rilascio di calore sono l'equivalente di quello di un veicolo a combustibili fossili: ciò è stato dimostrato in particolare da A. Lecocq et al.[11].

Vale la pena notare tuttavia che la propagazione dell'incendio può essere influenzata dalla ventilazione imposta durante la prova e dal metodo di accensione utilizzato. Il comportamento generale in caso di un evento esterno che innesca un incendio è stato quindi riscontrato globalmente simile per entrambi i tipi di veicoli come evidenziato in Figura 16:



Figura 16: Confronto della velocità di rilascio del calore rispetto al tempo per EV e analoghi test su veicoli ICE per una determinata casa automobilistica [11].

Si noti dalla Figura 16 come l'HRR massimo e il calore di combustione effettivo dissipato complessivamente siano vicini per entrambi i veicoli: il valore massimo per il veicolo elettrico risulta di 4.2 MW, mentre per il veicolo ICE si hanno 4.8 MW.

Inoltre nel 2018, il progetto di ricerca "Electric mobility and road tunnel safety hazards of electric vehicle fires" [12] ha fornito la prova sperimentale che la combustione delle batterie dei veicoli elettrici cambia la situazione di rischio chimico nelle infrastrutture del traffico sotterraneo. In alcune circostanze, gli inquinanti emessi possono concentrarsi ancora nell'aria ambiente durante l'evento dell'incendio e superare i valori di soglia critici per gli esseri umani più rapidamente rispetto all'esterno, dove i gas di fumo sono rapidamente diluiti.

Diversi esperimenti hanno dimostrato che gravi danni meccanici e termici alle batterie agli ioni di litio di un veicolo elettrico portano istantaneamente a incendi incontrollabili con elevato dispendio energetico, forte generazione di fumo e nuove emissioni inquinanti. Anche qui lo studio ha concluso che i rischi di incendio termico dei veicoli elettrici sono paragonabili a quelli dei veicoli convenzionali. Tuttavia, data l'immediata vicinanza dell'incendio e le condizioni di ventilazione sfavorevoli, gli incendi dei veicoli elettrici portano a nuovi rischi chimici potenzialmente più gravi. Le analisi degli inquinanti hanno indicato concentrazioni critiche dei metalli pesanti quali cobalto, nichel e manganese nonché del litio sotto forma di aerosol. La polvere metallica emessa ha superato i valori di concentrazione massimi sopra i quali una persona esposta subirà danni gravi o permanenti dopo 30 minuti. Questi inquinanti non si verificano agli stessi livelli negli incendi dei veicoli convenzionali e sono tossici sia per l'uomo che per l'ambiente.

È dunque di forte preoccupazione la chimica del litio, nella stessa maniera in cui lo è la sua reperibilità: le batterie agli ioni di litio sono spesso considerate positive per l'ambiente e il cambiamento climatico, ma il quadro completo è complesso [8]. Le batterie agli ioni di litio presentano sfide ambientali, ad esempio durante la lavorazione dei materiali e la loro produzione. La quantità di fonti di litio facilmente accessibili nel mondo è concentrata in pochi Paesi, come per il petrolio, causando potenziali problemi politici e di mercato. Inoltre, nonostante nell'acqua di mare sono presenti enormi quantità di litio altamente diluito, la sua estrazione è tecnicamente e commercialmente impegnativa come riportato da Yu et al. [13]. Essi, infatti, hanno condotto un esperimento in cui hanno consumato 7,2 Wh di energia elettrica per l'estrazione di 1,0 g di Li<sup>+</sup>.

Il riciclaggio dei materiali delle batterie agli ioni di litio oggi si concentra sui costosi metalli della batteria, ma in futuro potrebbe essere necessario interessarsi anche al riciclaggio del litio stesso per ottenerne una quantità sufficiente per l'ampio uso nelle batterie.

Un altro aspetto dello sviluppo di veicoli elettrici e della popolarità delle batterie agli ioni di litio è lo stoccaggio e il trasporto di massa delle batterie stesse [14]. C'è stata però una preoccupazione crescente sulla gestione delle batterie sfuse, cioè quelle trasportate separatamente, e la fuga termica è un problema particolare che si verifica durante il trasporto.

È difficile quindi valutare con precisione il rischio di incendio in un veicolo elettrico, o più particolarmente, un veicolo elettrico che subisce un incidente. Qualunque siano le possibilità, dobbiamo aspettarci che si potrebbe verificare un incendio a seguito di un incidente e allora dobbiamo essere preparati ad affrontarlo se accadesse. Al momento molti vigili del fuoco non sono completamente attrezzati per far fronte a un incendio con conseguente fuga termica, come è stato dimostrato sul luogo di un incidente mortale, in cui un veicolo Tesla ha preso fuoco per più di 24 ore come mostrato in Figura 17 [15].



Figura 17: Incendio batteria di un veicolo Tesla [15].

Il capo dei vigili del fuoco ha commentato di essere contrario a pompare nell'auto le 11,37 tonnellate d'acqua raccomandate, poiché era preoccupato per il possibile inquinamento dovuto ai prodotti chimici delle batterie che venivano dispersi nell'ambiente.

Le auto Tesla hanno adesivi all'interno del bagagliaio posteriore con le istruzioni che mostrano che l'alimentazione principale deve essere tagliata con un tagliadischi in caso di incendio della batteria. I vigili del fuoco dovrebbero quindi consultare queste informazioni o perlomeno avere una conoscenza preliminare di come affrontare un incendio in quel particolare veicolo.

Come accennato, il litio è un metallo che si accende spontaneamente e brucia violentemente se immerso in acqua, anche se poche batterie ora contengono litio puro. Gli esperimenti sull'estinzione degli incendi eseguiti dall'Amministrazione federale dell'aviazione [15] mostrano che gli estintori a gas inerte sono più efficaci se seguiti da una rabdomanzia esterna di acqua per raffreddare l'apparecchio. Coprire semplicemente la parte superiore con un mucchio di ghiaccio provocherebbe riaccensione, fuga termica ed esplosioni. L'anidride carbonica potrebbe anche reagire sfavorevolmente con vari elettroliti; pertanto, è più efficace e sicuro utilizzare gas inerti come l'argon.

Un altro motivo di preoccupazione che ci porta a riflettere sulla pericolosità del litio ci viene descritto da O. Willstrand et al. [16] che argomenta la nocività dell'acido fluoridrico (HF) rilasciato dalla batteria a seguito di un incidente: come per altri gas irritanti, HF può causare gravi lesioni alle vie respiratorie se inalato. Esso verrà a formarsi a contatto con l'umidità e sarà ancora più corrosivo dell'acido cloridrico. Tuttavia, la principale differenza tra HF e altri gas è che lo ione fluoruro è in grado di penetrare nella pelle e in altri tessuti, causando un effetto di avvelenamento sistemico modificando i livelli di calcio, potassio e magnesio nel sangue.

Attraverso tutte queste considerazioni, si deduce in modo particolare come la morfologia delle particelle, le strategie di drogaggio e rivestimento, la quantità di additivi utilizzati e altri fattori possono avere influenze significative sulla stabilità termica della batteria agli ioni di litio. Anche la struttura cellulare ne influenza il

comportamento, come l'uso di geometrie prismatiche, cilindriche o di altro tipo descritte in precedenza.

Il guasto di una cella può essere dunque il risultato di una cattiva progettazione della cella o difetti di fabbricazione, abuso esterno (termico, meccanico, elettrico), fabbricazione dell'assieme della batteria, fabbricazione dell'elettronica della batteria o scarsa attrezzatura di supporto. I principali rischi della batteria sono generalmente il risultato di cortocircuiti esterni o interni, temperature alte o basse, sovraccarico o scarica eccessiva. A seguito di un incidente, è altamente probabile che uno di questi meccanismi possa provocare reazioni esotermiche all'interno della batteria.

In Figura 18, come riportato da F. Larsson et al. [3], viene illustratala sequenza degli eventi che potrebbe scatenare una fuga termica e sulla base di questa informazione ogni evento verrà analizzato singolarmente nei paragrafi successivi.



Figura 18: Cause principali dell'incremento di temperatura di una cella agli ioni di litio [3].

#### 3.1. Cortocircuito interno della cella

La causa di guasto più pericolosa è quella di un cortocircuito interno della cella. Questo evento catastrofico può verificarsi improvvisamente e senza preavviso. Potrebbe essere il risultato di difetti di fabbricazione o danni fisici dovuti alla crescita delle dendriti. Si ha infatti la creazione di queste ultime quando le celle sono sottoposte a tensioni, correnti e temperature superiori a quelle raccomandate dal produttore (le anomalie di corrente e tensione possono essere causate da una carica rapida o da un cattivo bilanciamento delle celle nei pacchi) o a causa di un riscaldamento localizzato o di elevati gradienti termici all'interno di un modulo batteria. Quando si verifica il cortocircuito interno, il danno che ne deriva è spesso grave perché la cella scarica la sua energia attraverso il cortocircuito. Quando la corrente elettrica passa attraverso il materiale conduttore, produce calore e. in questa zona, il riscaldamento rapido può innescare un ulteriore auto-riscaldamento e un'instabilità termica.

X. Feng et al. [17] però, hanno dimostrato, secondo test appositamente progettati, che la principale fonte di calore durante l'instabilità termica è la reazione redox tra il catodo e l'anodo ad alta temperatura. Contrariamente a quanto comunemente si pensa, i cortocircuiti interni sono quindi responsabili solo di una minima parte del calore totale generato durante l'instabilità termica, sebbene contribuiscano ad innescare le reazioni redox dopo il collasso del separatore come evidenziato in Figura 19.



Figura 19: Meccanismi di fuga termica alla base delle temperature caratteristiche [17].

Stesso filo di pensiero è seguito da X. Liu et al. [18] per i quali il cortocircuito interno ISC è la caratteristica più comune della fuga termica, come mostra la Figura 20.



Figura 20: Eventi iniziatori della Fuga Termica [18].

Quasi tutte le condizioni di abuso sono accompagnate da ISC. In generale, l'ISC si verifica quando il catodo e l'anodo entrano in contatto tra loro a causa di un guasto del separatore della batteria. Una volta innescato l'ISC, l'energia elettrochimica immagazzinata nei materiali si libera spontaneamente con la generazione di calore. Come mostrato nella Figura 20, in base al meccanismo di guasto del separatore, l'ISC può essere suddiviso in tre categorie:

- 1) Causati da abuso meccanico, ad esempio la deformazione e la frattura del separatore causata dalla penetrazione di un chiodo o dallo schiacciamento (come verrà studiato nei paragrafi successivi);
- 2) Causati da abuso elettrico, ad esempio il separatore può essere perforato da dendriti, la cui crescita può essere indotta da sovraccarica/sovrascarica;
- Causati da abuso termico, il restringimento e il collasso del separatore con ISC massivo causato da temperature estremamente elevate.

Il tasso di rilascio dell'energia varia in funzione del grado di rottura del separatore, così come il tempo che intercorre tra l'ISC e la fuga termica. La probabilità che l'ISC sia indotta da un abuso è piuttosto bassa, perché tutte le celle devono superare i corrispondenti standard di prova prima della vendita. Tuttavia, esiste ancora un tipo di ISC, chiamata ISC spontanea o autoindotta, che non può essere ben regolamentata dagli attuali standard di prova. Si ritiene che la ISC spontanea abbia origine da una contaminazione o da difetti durante la produzione ed è stata considerata la causa più probabile del guasto alla batteria. Ci vogliono comunque diversi giorni o addirittura mesi perché la contaminazione / difetti si trasformino in ISC spontaneo con evidente

generazione di calore. X. Liu et al. presuppongono inoltre che ci siano tre livelli di ISC, come mostrato in Figura 21.



Figura 21: Tre livelli di cortocircuito interno [18].

- Nel livello I, la cella con ISC presenta caratteristiche di autoestinzione, ossia una lenta auto-scarica ma nessuna evidente generazione di calore.
- Nel livello II, le caratteristiche dell'ISC diventano più evidenti, con un calo più rapido della tensione e un aumento più rapido della temperatura.
- Nel livello III, la fuga termica può essere inarrestabile con un'intensa generazione di calore, a causa del collasso del separatore.

Purtroppo, il meccanismo dell'ISC spontaneo non è stato ancora chiaramente svelato.

È curioso però il modo in cui D. H. Doughty et al. [9] ci mostrano quali potrebbero essere le potenziali cause di un cortocircuito interno: i rischi sono stati esaminati in modo approfondito negli ultimi anni a causa degli incendi involontari verificatisi durante il trasporto e dei richiami effettuati dalle principali aziende produttrici di celle agli ioni di litio. I cortocircuiti interni hanno due origini:

- Quelli creati da difetti del separatore, o da contaminazione nativa, o da detriti di oggetti estranei introdotti durante la produzione che si manifestano durante il trasporto o l'uso.
- Quelli creati a causa di un uso improprio delle batterie.

Il rischio di cortocircuito interno è uno dei più difficili da riprodurre, eppure è il più importante da risolvere per migliorare la sicurezza. Nessun test è stato accettato dall'industria o dalle organizzazioni di test.

La difficoltà principale nella simulazione di un cortocircuito interno è che esistono diversi percorsi di cortocircuito all'interno della cella che possono causare risposte diverse al cortocircuito. I diversi percorsi di corrente sono illustrati nella Figura 22.



Figura 22: Tipi di percorsi del cortocircuito all'interno della cella [9].

I quattro tipi di cortocircuito interno sono:

- 1. Da anodo a catodo
- 2. Dall'anodo all'alluminio
- 3. Da rame ad alluminio
- 4. Da rame al catodo.

La corrente che scorre attraverso ciascun percorso dipende dalla resistenza di ciascun elemento. Inoltre, gli elementi nel percorso della corrente sono riscaldati rapidamente e la stabilità termica dei due elettrodi varia notevolmente. L'attuale comprensione della reattività degli elettrodi in cortocircuito interno deriva dai test di Saft (Francia) sulla propagazione di ciascun elettrodo [9]. La conducibilità termica dell'anodo di carbonio è di circa 10 W/mK, mentre quella del catodo è di circa 0.5 W/mK. Sparando un laser a ciascuno dei due elettrodi in una scatola a guanti in atmosfera inerte, si nota che l'anodo carico brucerà rapidamente e consumerà l'intero elettrodo, ma il catodo carico non propagherà la fuga termica. Di conseguenza, un cortocircuito sul materiale del catodo non creerà probabilmente un evento di fuga termica a causa di un guasto al cortocircuito interno. Quindi, i tipi 1 e 4 hanno una minore probabilità di causare un runaway termico, mentre i tipi 2 e 3 ne avranno una maggiore.

#### 3.2. Cortocircuito esterno della cella

Un cortocircuito esterno è un'altra forma di abuso elettrico che può destabilizzare la batteria. Questo evento può essere causato dalla deformazione durante l'urto con l'auto, dall'immersione in acqua, dalla contaminazione con i conduttori o dalla scossa elettrica durante la manutenzione, ecc. [18].

In sintesi, il cortocircuito esterno è più simile a un processo di scarica rapida, la cui corrente massima è limitata dalla velocità di trasferimento di massa degli ioni di litio.

Il pericolo causato dal cortocircuito esterno può essere ridotto attraverso dispositivi elettronici di protezione [6]. Il ruolo chiave dei dispositivi di protezione è quello di interrompere il circuito in caso di cortocircuito ad alta corrente. I fusibili sono le soluzioni più efficaci per inibire il cortocircuito esterno, mentre i dispositivi a coefficiente di temperatura positivo (PTC) sono anch'essi in grado di interrompere il circuito quando la temperatura aumenta in modo anomalo. Anche gli interruttori magnetici e i termostati bimetallici sono alternative per prevenire il rischio di cortocircuito esterno.

Particolarmente interessante però è stato l'esperimento condotto da F. Larsson [8] in cui delle celle EiG di vecchio e nuovo design sono state cortocircuitate utilizzando cavi di rame da 50 mm<sup>2</sup> e un contattore ad alta corrente. La temperatura della superficie delle celle è stata misurata con diciotto termocoppie di tipo K equamente distribuite su entrambi i lati della superficie della cella.

I risultati dei test di cortocircuito per le celle EiG sono mostrati nella Figura 23 dove la linea continua rappresenta la cella di vecchio design e la cella tratteggiata rappresenta quella nuova:



Figura 23: Test di cortocircuito su celle EiG di vecchio e nuovo design [8].

Non sono state riscontrate differenze significative tra i due tipi di celle. Tra i 20 e i 30 secondi dopo l'inizio del cortocircuito, la cella si è gonfiata rapidamente. Nei 2 minuti successivi la cella si è sfiatata (senza fumo visivo) e il rigonfiamento è diminuito notevolmente. Nei 5 minuti successivi la cella si è ulteriormente contratta, raggiungendo uno spessore prossimo a quello della cella non testata. La corrente di picco ha raggiunto quasi 900 A, che corrisponde a una velocità di scarica di 128C. La

temperatura massima della superficie della cella è stata di circa 100 °C ed entrambi i tipi di celle sono stati scaricati a circa il 43% SOC.

Ci si è resi conto però che questo test conseguito ha portato alla bruciatura della linguetta del terminale positivo, che ha interrotto il cortocircuito. Da un certo punto di vista questo può essere considerato positivo per la sicurezza, poiché la linguetta ha funzionato come un "fusibile" che ha interrotto il cortocircuito in una fase iniziale. Tuttavia, la fiamma può essere una potenziale fonte di ignizione, ad esempio, dei gas della batteria, che possono essere infiammati, o di altri materiali facilmente infiammabili all'interno di un sistema di batterie.
### 3.3. Deformazione meccanica e impatto

La deformazione meccanica può anche innescare un cortocircuito interno e potenzialmente provocare un incendio, vedere la Figura 24.



Figura 24: eventi a seguito della deformazione meccanica [1].

Una forte deformazione può essere il risultato di determinate condizioni di urto o impatto con il suolo [1]. Devono essere evitate gravi deformazioni del pacco batteria. Il sistema ad alta tensione può essere danneggiato, provocando cortocircuiti e archi elettrici e può anche causare la fuoriuscita di liquidi infiammabili e conduttivi. Lo scenario peggiore in un incidente d'auto sarebbe la combinazione di gas di scarico o perdite di fluidi con fonti di accensione come archi elettrici o superfici calde. Ciò potrebbe portare a uno scenario rapido che deve essere ritardato affinché i passeggeri, potenzialmente intrappolati, possano scappare in sicurezza dal veicolo. La gravità dell'esito di un cortocircuito interno, risultante dalle condizioni di incidente, dipende da una moltitudine di fattori. Implica l'interazione tra il contatto meccanico, la generazione di calore e la scarica elettrica che può o meno provocare un'instabilità termica.

I pacchi batteria sono generalmente collocati in aree rinforzate e rigide delle autovetture; tuttavia, si noti che essi sono ancora vulnerabili alla penetrazione in caso di collisioni laterali, piccoli incidenti da sovrapposizione e penetrazione dovuta a impatti con detriti stradali. Non ci sono molti dati di test disponibili sui veicoli elettrici che sono stati sottoposti a crash test con il loro pacco batteria. Ciò può essere motivato dal fatto che testare questa combinazione è accompagnato da molti rischi per le strutture di prova. Anche la manipolazione e lo smaltimento sicuri dei pacchi batteria danneggiati non sono semplici.

In Tabella 4 vengono elencati alcuni incidenti di veicoli elettrici documentati e alcuni vengono, in seguito, presentati con la descrizione dell'incendio provocato. Ci sono anche esempi di incidenti reali con impatto di collisione ad alta forza senza fuoco.

Year	Location	Vehicle	Incident	Cause	Comments
2012 [175]	Texas/ California, USA	2 Fisker Karma	Fires in parked vehicles	Second fire: the damage was confined away from the battery	2 fires among 1000 Fisker Karma hybrid electric sedans
2012 [176]	New Jersey, USA	3 Toyota Prius & 16 Fisker Karma	Fire in vehicles immersed in sea water due to hurricane Sandy	Saltwater	More than 2000 Toyotas (hybrid) not having a fire
2013 [177]	Paris, France	2 Bolloré Bluecar	Fire in parked vehicle and spread to second vehicle	Maybe vandalism, but not for sure	
2013 [178]	USA, Mexico	3 Tesla Model S	3 different fires within 6 weeks	Hitting road debris and concrete wall (and tree)	After the incidents, Tesla reinforced the construction
2013 [179]	Japan	Mitsubishi Outlander PHEV	A few battery overheating incidents		Production was shut down for 5 months
2014 [180]	Toronto, Canada	Tesla Model S	Fire in garage		Four months old, not plugged in
2015 [181]	Østfold, Norway	EV	Fire 2 hours after hit by train		Fire service report long extinguishing time
2016 [182]	Oslo, Norway	Tesla Model S	Fire when plugged to Tesla supercharger station	Short circuit in electrical system of the car	
2016 [183]	Ånge, Sweden	Tesla Model S	Fire during charging		Battery was not involved
2016 [184]	France	Tesla Model S	Fire during test drive event	Improperly tightened electrical connection (Tesla statement)	
2017 [185]	Essex, UK	Smart ForTwo ED	Fire during charging	Electrical fault	
2017 [186]	Guangzhou, China	Tesla Model X	Post-crash fire	High-speed crash	Passengers evacuated through front doors from backseat
2017 [131]	California, USA	Tesla Model X	Post-crash fire which also spread to home		Re-ignited on tow truck and at tow yard
2018 [187]	Bangkok, Thailand	Porsche Panamera	Fire while being charged, spread to home		Car's charging cable plugged to socket in living room

Tabella 4: Riepilogo di alcuni incendi EV che hanno attirato l'attenzione [1].

Anche P. Sun et al. [19] descrivono un particolare evento in cui una Tesla ha preso fuoco dopo essersi scontrata con un detrito stradale sotto forma di un grande oggetto metallico. L'oggetto ha penetrato il pacco batterie da sotto e ha provocato l'incendio mostrato nella Figura 25(a). Fortunatamente, il sistema di allarme EV ha rilevato il problema e ha indicato al conducente di accostare in un luogo sicuro. In questo modo il conducente ha avuto il tempo sufficiente per uscire dal veicolo prima che si verificasse l'incendio. Dopo questo evento, Tesla ha rinforzato i propri veicoli elettrici con scudi balistici e deflettori per evitare che i detriti della strada possano danneggiare il contenuto del pacco batterie.

Anche un'altra Tesla si è schiantata ad alta velocità contro una barriera di cemento sull'autostrada Arlberg, in Austria, il 18 ottobre 2017, come mostrato nella Figura 25(b).



Figura 25: a) Primo esempio di evento a seguito di penetrazione del pacco batteria; b) Secondo esempio di evento a seguito di penetrazione del pacco batteria [19].

L'incendio si è sviluppato nella batteria nella parte anteriore del veicolo, dove ha colpito il muro di cemento. L'incendio della batteria è stato segnalato come estremamente grave e ha prodotto molti gas tossici. In totale, 35 vigili del fuoco sono stati coinvolti nell'attività di spegnimento e hanno utilizzato grandi quantità di acqua per raffreddare la batteria. Il veicolo è stato poi messo in quarantena per 48 ore per monitorare l'eventuale riaccensione.

## 3.4. Sovraccarica della cella

Le LIB sono progettate per ricevere e immagazzinare una certa quantità di energia in un determinato periodo di tempo. Quando questi limiti vengono superati, a causa di una carica troppo rapida o di un sovraccarico, le prestazioni della cella potrebbero peggiorare o addirittura la cella potrebbe non funzionare [1]. Il livello di carica delle batterie è normalmente definito in termini di stato di carica (SOC). I loro limiti operativi possono essere definiti da 0-100%, il che significa che una batteria al 100% SOC è considerata completamente carica alla sua capacità nominale. La Figura 26 mostra lo stato di carica una cella e come lo ione di litio migra dal catodo verso l'anodo durante la fase di carica:



Figura 26: Fase di carica di una cella agli ioni di litio [1].

Tuttavia, la piena capacità della batteria normalmente va oltre la sua capacità nominale. Il sovraccarico può verificarsi quando la tensione della cella viene rilevata in modo errato dal sistema di controllo della carica, quando il caricabatterie si guasta o quando viene utilizzato il caricabatterie sbagliato. In caso di sovraccarico, il materiale dell'anodo può diventare eccessivamente litiato. Di conseguenza, l'intercalazione del litio cessa e il litio metallico si deposita sull'anodo. Questi depositi possono crescere diventando dendriti. Man mano che crescono possono raggiungere il punto in cui penetrano nel separatore e provocano un cortocircuito interno. Al catodo accade il contrario. In questo caso, il sovraccarico può comportare la delitiazione al punto in cui il catodo si decompone termicamente e genera calore.

Quando la corrente elettrica passa attraverso il materiale conduttore, produce il cosiddetto calore per effetto Joule. Ciò significa che l'elevata corrente, che può essere associata a velocità di ricarica più elevate, aumenta il calore generato all'interno della cella della batteria. Allora, a un livello di corrente sufficientemente alto, c'è il rischio che la cella della batteria si guasti facilmente. Una tensione di carica troppo elevata può anche portare alla destabilizzazione della struttura del catodo che può abbassare la temperatura alla quale il catodo inizia a decomporsi.

Un caso particolare è stato osservato l'1 gennaio 2016 in Norvegia [19] dove una Tesla Modello S ha preso fuoco durante il processo di ricarica. Il risultato di questo evento è mostrato nella Figura 27.



Figura 27: a) Incidente a seguito di un processo di ricarica; b) Medesimo incidente nella stazione di ricarica [19].

Dopo che l'incendio ha avuto inizio nell'apparecchiatura di ricarica, è cresciuto e si è diffuso al resto dell'auto, compreso il pacco batterie che, una volta incendiato, ha iniziato a emettere scintille e getti di fiamme.

Infine, una volta penetrato nell'abitacolo, si è perso ogni controllo dell'incendio.

Quindi per limitare il rischio di incendio dei veicoli elettrici, è importante contenere l'incendio della batteria, se questa viene coinvolta, o evitare che venga coinvolta in un incendio.

## 3.5. Sovrascarica della cella

Quando la LIB viene scaricata, gli ioni di litio fluiscono dall'anodo al catodo, come mostra la Figura 28.



Figura 28: Fase di scarica di una cella agli ioni di litio [1].

Tuttavia, se il livello di scarica diventa troppo elevato, parte del rame nel collettore di corrente in rame anodico (una parte della batteria), può dissolversi nell'elettrolita [1]. Di conseguenza, nell'elettrolita vengono rilasciate piccole particelle di rame conduttive che aumentano il rischio di un cortocircuito interno. Può anche portare all'evoluzione di idrogeno e ossigeno, sfiato cellulare e placcatura sul catodo.

L'abuso di sovrascarica si verifica quando si scaricano le celle della batteria al di sotto della loro tensione minima.

Una scarica eccessiva può verificarsi quando si scarica una batteria in cui i livelli di carica delle singole celle non sono in equilibrio. Normalmente sono in atto sistemi di sicurezza per impedirlo. Tuttavia, è ancora possibile che ciò si verifichi se questi sistemi di sicurezza si guastano e la batteria viene utilizzata in modo improprio.

## **3.6.** Esposizione alle alte temperature

Uno dei fattori limitanti della sicurezza delle celle LIB è la sua stabilità termica. Se esposto a temperature elevate, i meccanismi di degradazione interna e le reazioni esotermiche possono causare problemi [1]. Quando la temperatura esterna della batteria è superiore alla temperatura interna, viene riscaldata anziché raffreddata. Una volta che la batteria si riscalda a determinati livelli di temperatura, si attivano meccanismi di decomposizione che fanno sì che la batteria generi ulteriore calore. Come verrà discusso nei paragrafi successivi, il vero problema sorge quando viene raggiunta la fase di fuga.

Nel tempo, questo calore può penetrare in un pacco batteria, causare guasti alle celle e diffondersi ulteriormente all'interno del pacco.

Tuttavia, l'esposizione a temperature elevate può anche essere il risultato di difetti di fabbricazione come connettori delle celle della batteria allentati.

# 4. Sistema di Gestione della Batteria (BMS)

Una volta che sono state introdotte tutte le possibili cause di fallimento di una LIB, è necessario porre l'attenzione verso ciò che potrebbe prevenire alcuni di questi tipi di fallimento.

Infatti, per garantire che le LIB non siano esposte a temperature o carichi elettrici anomali, il Sistema di Gestione della Batteria (BMS) monitora lo stato della batteria e/o del suo ambiente [20]. Esso può essere di natura elettronica o meccanica e può essere utilizzato per la manutenzione di un pacco, di un modulo o di una singola cella. Può avere un'ampia gamma di funzioni, tra cui la stima del SOC, della profondità di scarica, dello stato di salute e dello stato di funzionamento, la protezione della batteria dal surriscaldamento e la segnalazione dei dati.

La Figura 29 riassume la risposta dei dispositivi di sicurezza a varie forme di abuso, in cui:

- CID è il dispositivo di interruzione della corrente;
- PTC è il dispositivo a coefficiente di temperatura positivo;
- BMS è il sistema di gestione della batteria;

Insieme, questi dispositivi possono migliorare significativamente la sicurezza del funzionamento del LIB.



Figura 29: Risposta dei dispositivi di sicurezza alle reazioni e agli abusi e risultato finale [20].

Tuttavia, non tutti i dispositivi sono incorporati in ogni batteria. Ad esempio, il dispositivo di interruzione della corrente (CID) e gli sfiati di sicurezza non sono utilizzati nelle celle pounch.

Il BMS inoltre può aiutare a proteggere dal riscaldamento esterno e a prevenire la sovraccarica o la sovrascarica, ma non elimina la possibilità di ISC, come mostrato in Figura 30, che può essere causata da una serie di fattori, tra cui un difetto di fabbricazione o un crush meccanico [21]



Figura 30: Cause di surriscaldamento delle celle e meccanismo di attivazione della fuga termica [21].

Infatti, tra le varie cause di runaway termico che non possono essere gestite da un BMS "standard", la più pericolosa è proprio il cortocircuito interno di una cella, un evento estremamente raro che è stato studiato in molti lavori scientifici come visto nei paragrafi precedenti, senza giungere a una spiegazione universalmente accettata. In caso di cortocircuito interno, la temperatura all'interno della cella può raggiungere rapidamente diverse centinaia di gradi con conseguente innesco del thermal runaway, e ciò lo si è potuto notare dalle sperimentazioni condotte in seguito. Il cortocircuito interno è sicuramente un evento "estremamente raro", ma in pratica la sua probabilità di verificarsi rimane sostanzialmente sconosciuta. Pertanto, sarebbe necessario progettare un algoritmo di rilevamento ISC affidabile nel BMS per contribuire a mitigare le conseguenze di questa forma di guasto.

Anche F. Larsson et al. [8] affermano che il BMS non può proteggere la batteria da tutti i tipi di abuso. La Tabella 5 fornisce infatti una panoramica generale semplificata delle situazioni di abuso, insieme alla capacità del BMS di proteggere da tali situazioni.

Abuse type	BMS protection?	Protection strategy
External battery pack short circuit	YES	Disconnect the battery by using fuse or possibly contactors
External cell short circuit	POSSIBLE*	The BMS can protect if the short circuit current is possible to interrupt by a circuit breaker.
Internal cell short circuit	NO**	-
Overcharge	YES***	Disconnect the battery by using contactors
Overdischarge	YES***	Disconnect the battery by using contactors
Mechanical cross / deformation / penetration	NO	-
External heating, mild	YES	Cooling by using Thermal management system
External heating, strong	NO	-

\* This case refers to a situation with an external short circuit of one or multiple cells inside the battery pack. Theoretically, many short circuit paths are possible, and if the short circuit happens to be within a current path involving a fuse or possibly contactors then it is possible to stop the short circuit. \*\* Spontaneously starting on micrometer scale inside the cell battery due to e.g. particle contamination or dendrite formation.

\*\*\* The detection and the consequent actions until current shutdown must be rapid enough to ensure that the battery is not exposed to over/under voltages.

Tabella 5: Una panoramica generale semplificata delle situazioni di abuso in cui il BMS può / non può proteggere il sistema di batterie [8].

## 5. Fuga termica

Il principale problema di sicurezza con le LIB deriva dalle singole celle della batteria che compongono il pacco batteria. La cella della batteria può rilasciare gas a seguito di un crash meccanico o in caso di abuso, incendiandosi e causando un'esplosione. Le condizioni di abuso sono soddisfatte quando la finestra operativa di sicurezza non viene mantenuta, come illustrato nella Figura 31.



Figura 31: Finestra operativa per una cella LIB [1].

Una volta superati i limiti di tensione o temperatura della batteria, alcune reazioni chimiche possono innescarsi all'interno della batteria. Ciò può causare un cortocircuito interno o un aumento della temperatura interna da parte di altri meccanismi. La cella della batteria può successivamente guastarsi scaricando gas infiammabili, bruciare o esplodere.

Gli eventi pericolosi sorgono quando vengono attivati determinati meccanismi. Questo comportamento è dovuto ai componenti che compongono la cella LIB, in quanto vi è una combinazione di combustibile infiammabile, potenziali ossidanti e generazione di calore durante l'uso. Quando reazioni chimiche esotermiche generano più calore di quello che viene dissipato, la cella entra in una cosiddetta fuga termica, innescata da una catena di reazioni chimiche all'interno della batteria con conseguente aumento accelerato della temperatura interna. Nello specifico, la decomposizione dello strato SEI e le reazioni tra elettrolita e anodo sono seguite dalla fusione del separatore e dalla rottura del materiale del catodo come mostrato in Figura 32.



Figura 32: Finestra operativa per una cella LIB [22].

Ciò ci viene spiegato da X. Feng et al. [22] che, sottoponendo una cella agli ioni di litio a un test di fuga termica, hanno potuto dedurre la divisione del processo in 6 fasi:

- Fase 1: la capacità diminuisce e lo ione litio deintercala dall'anodo.
- Fase 2: la capacità continua a diminuire a temperature un po' più elevate e si verifica la decomposizione dello strato SEI, come spiegato in precedenza.
- Fase 3: l'andamento dell'aumento di temperatura rallenta a causa della fusione del separatore.
- Fase 4: il processo di accelerazione inizia con un micro-cortocircuito interno. La reazione anodica continua a consumare materiale attivo nell'elettrodo negativo.
- Fase 5: la temperatura inizia a salire in modo esponenziale, il separatore perde tutta la sua integrità, si verifica un forte cortocircuito e di conseguenza forte decomposizione del catodo, decomposizione elettrolitica, rilasciando energia istantaneamente.
- Fase 6: Le reazioni residue continuano, portando la temperatura a un valore ancora più elevato.

A seguito di queste fasi il risultato può essere quello di una combustione completa della LIB accompagnata dal rilascio di gas e potenti jet flame.

L'insieme di queste fasi individua tre temperature critiche caratteristiche della fuga termica [17] come mostrato in Figura 33:



Figura 33: Temperature critiche caratteristiche della fuga termica [17].

Dove:

- T<sub>1</sub>: rappresenta la temperatura di inizio della generazione di calore anomalo, quindi un'evidente generazione di calore causata da reazioni collaterali all'interno della cella;
- T<sub>2</sub>: è la temperatura di attivazione della fuga termica nella batteria. È il punto di non ritorno che separa il graduale aumento della temperatura e il forte aumento della temperatura. Si noti come il tasso di temperatura cambia di diversi ordini di grandezza dopo aver raggiunto questa temperatura. T<sub>2</sub> è

fondamentale per valutare la sicurezza della batteria: una cella con un valore più alto di T<sub>2</sub> sarà più competente a superare i test di abuso come NPCO;

• T<sub>3</sub>: è la temperatura massima raggiunta dalla batteria durante la fuga termica.

Si consideri comunque che il punto in cui viene attivato un evento come la fuga termica dipende fortemente dal design, dalla struttura e dal materiale della batteria.

### 5.1. Pericoli e fattori di rischio

Quando una batteria si guasta, ciò può avere diversi esiti, ad esempio sfiato, incendio o persino esplosione. Questi diversi pericoli sono stati classificati dal Consiglio europeo per la ricerca e lo sviluppo automobilistico (EUCAR), come riportato nella Tabella 6.

Hazard Level	Description	Classification Criteria and Effect
0	No effect	No effect. No loss of functionality.
1	Passive protection activated	No defect; no leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell irreversibly damaged. Repair of protection device needed.
2	Defect/damage	No leakage; no venting, fire, or flame; no rupture; no explosion; no exothermic reaction or thermal runaway. Cell irreversibly damaged. Repair needed.
3	Leakage, ∆mass < 50%	No venting, fire, or flame <sup>8</sup> ; no rupture; no explosion. Weight loss <50% of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt)
4	Venting, $\Delta mass \ge 50\%$	No fire or flame <sup>8</sup> ; no rupture; no explosion. Weight loss ≥ 50% of electrolyte weight (electrolyte = solvent + salt).
5	Fire or flame	No rupture; no explosion (i.e., no flying parts).
6	Rupture	No explosion, but flying parts of the active mass.
7	Explosion	Explosion (i.e., disintegration of the cell).

Tabella 6: Livelli di rischio del Consiglio europeo per la ricerca e lo sviluppo automobilistico (EUCAR) [1].

Qui un'esplosione è l'evento più grave: quando si riscaldano le celle LIB a seguito di un guasto o un incidente, la loro pressione interna si accumula portando alla rottura o addirittura all'esplosione. Inoltre, anche l'accumulo di gas rilasciato potrebbe creare un ambiente esplosivo [23]: quando la fuga termica viene attivata in una batteria, il rilascio di questi gas può essere accompagnato dalla fiamma del getto. Il fuoco del getto dura per un breve periodo e poi si trasforma in una fiamma ardente costante, durante la quale la concentrazione di gas come l'anidride carbonica aumenta bruscamente. Se viene applicata acqua nebulizzata per l'estinzione, la fiamma si spegne rapidamente e il vapore organico espulso si combina con le goccioline d'acqua producendo una grande quantità di fumo bianco. Le concentrazioni massime di CO, H<sub>2</sub> e HF aumentano mentre la concentrazione massima di CO<sub>2</sub> diminuisce, rispetto all'ambiente termico senza acqua nebulizzata. La ragione dell'aumento della concentrazione di CO e della diminuzione della concentrazione di CO<sub>2</sub> è che la combustione della materia organica non è sufficiente sotto l'azione dell'acqua. L'aumento del concentrato di  $H_2$  è dovuto alla bassa temperatura del vano batteria, che impedisce all'idrogeno di bruciare quando viene rilasciato. Bisogna infatti tenere in considerazione che la tossicità dell'HF è ben nota ed è stata descritta nei paragrafi precedenti.

I fattori che influenzano la gravità di questi rischi sono vari e complessi. Tra le altre cose, possono essere collegati alla chimica della batteria, al suo livello di carica e alla causa del guasto.

#### 5.1.1. Chimica della cella

L'instabilità termica e lo sviluppo di calore e incendio nelle batterie varia con la chimica della batteria. Le reazioni esotermiche tra elettrolita e materiale catodico a temperature elevate sono i principali fattori che contribuiscono all'instabilità termica. In generale, il grado di sicurezza dei materiali catodici dal più alto al più basso è LFP > LMO > NCM > NCA > LCO, come descritto da C. Zhao et al. [24].

Sul mercato, quindi, ci sono molti tipi di batterie, che variano dalla geometria al materiale e in base a ciò, non solo cambieranno le proprietà elettriche, ma anche quelle termiche: in particolare B. Lei et al. [25] hanno sottoposto tre celle con tre diversi materiali catodici (LMO, LFP, NMC) a test di fuga termica per studiarne il comportamento e per farne un confronto. Pertanto, i risultati ottenuti sono espressi dalle Figure 34 e 35:



Figura 34: Curve di temperatura in funzione del tempo per celle con materiali catodici diversi [25].

La Figura 34 mostra il comportamento termico di celle con materiali catodici diversi durante le misurazioni di instabilità termica. Tutte le celle sono state riscaldate tra 30°C e 250°C con un incremento di 5°C per la ricerca dell'auto-riscaldamento alla soglia di sensibilità 0,01 °C/min. Risulta che tutte le temperature di inizio delle reazioni esotermiche erano simili a circa 90°C. Confrontando invece le temperature massime raggiunte, il catodo NMC fornisce il valore più alto di 731 °C e il catodo LFP un valore di solo 259°C. Uno dei motivi è dato probabilmente dalla differenza di capacità teorica tra i due, in quanto quella di NMC risulta il doppio di quella di LFP [25]. LMO invece ha un valore intermedio tra i due, dunque la sua temperatura massima sarà di 581°C. In termini di durata del tempo di riscaldamento necessario per attivare le reazioni esotermiche invece, NMC e LFP hanno impiegato molto più tempo rispetto a LMO.



Figura 35: Curve del tasso di temperatura in funzione della temperatura per celle con materiali catodici diversi [25].

Nella Figura 35 invece è possibile osservare e distinguere i tre diversi stadi di fuga termica: la cella LFP non è mai entrata nella terza fase, in cui avviene la reazione esotermica tra materiale positivo ed elettrolita con sviluppo di ossigeno all'interno della cella. Al contrario LMO ha raggiunto una velocità massima di 1285 °C/min e NMC ha raggiunto 7580 °C/min. Ciò dimostra quindi che le celle con un catodo LFP hanno una buona stabilità sotto abuso termico, a differenza delle NMC che hanno una scarsa tolleranza alle alte temperature.

#### 5.1.2. Stato di carica e capacità della cella

La capacità e lo stato di carica (SOC) influiscono, tra le altre cose, sul comportamento di una cella LIB prima e durante l'instabilità termica. Le celle della batteria ad alta capacità, come quelle utilizzate per le applicazioni automobilistiche, generano più calore durante l'uso. Ciò è dovuto al maggiore flusso di corrente all'interno della cella. Questo li rende più vulnerabili poiché le reazioni di auto riscaldamento verranno attivate più velocemente, aumentando la probabilità di fuga termica. Anche il rilascio di gas tossici è influenzato dal livello SOC di un LIB.

In particolare, Y. Cui et al. [23] illustrano come lo stato di carica determina l'intensità della fuga termica e influisce sulle prestazioni antincendio. Con l'aumento del SOC, la temperatura massima della superficie della batteria aumenta considerevolmente e il tempo di insorgenza della fuga termica sarà anticipato, come si può vedere in Figura 36(a). Insieme all'aumento della temperatura, la violenta perdita di massa delle batterie è accompagnata da un corrispondente aumento della velocità di propagazione della fuga termica, come visibile in Figura 36(b). In particolare, una batteria può esplodere quando il suo SOC è al 100%.



Figura 36: a) Tensione vs Tempo; b) Stato di carica SOC che influenza l'intensità della Fuga Termica [23].

Si deduce in particolare che le celle a livelli di SOC più elevati attraversano le diverse fasi più velocemente, con una fuga termica particolarmente violenta.

Anche C. Zhao et al. [24] mostrano che la massima temperatura superficiale della cella e la pressione interna massima aumentano con l'aumento dello stato di carica SOC quando si verifica la fuga termica come mostrato nelle Figure 37(a) e 37(b):



Figura 37: a) Temperatura vs tempo; b) Pressione vs tempo [24].

Si nota in particolare come il tempo che ha impiegato la cella a entrare in fuga termica aumenta al diminuire dello stato di carica; infatti, il SOC del 100% è di circa 13 minuti prima del SOC del 25%. Nel frattempo, quando inizia la fuga termica, maggiore è il SOC, maggiore è la temperatura massima della superficie della cella e maggiore sarà la pressione interna del contenitore.

### 5.1.3. Propagazione termica

La propagazione termica si riferisce al caso in cui un guasto di una singola cella della batteria si diffonde alle celle vicine. Maggiore è il numero di celle coinvolte, maggiore è la quantità di gas ed energia che può essere rilasciata. Il rischio di una significativa propagazione dell'incendio aumenta di conseguenza. Allora è molto importante comprendere e prevenire questo guasto che può provenire da una singola cella e provocare l'instabilità termica di un grande pacco di celle. Si noti che i veicoli elettrici possono contenere un numero molto elevato di celle in un pacco batteria e, a causa dello spazio limitato e della densità di energia ottimizzata nei pacchi, la propagazione termica potrebbe verificarsi con maggiore probabilità.

È essenziale dunque attenuare/ostacolare la propagazione/diffusione dei guasti [8]. La propagazione può avvenire a diversi livelli come mostrato in Figura 38.



Figura 38: Propagazione del guasto all'interno del pacco batteria [8].

La Figura 38 illustra quattro diverse interfacce di livelli in cui è possibile implementare la protezione dalla propagazione. La progettazione e l'installazione del sistema di batterie determinano in larga misura la protezione dalla propagazione. I firewall installati e i sistemi di raffreddamento passivo e attivo possono avere un forte impatto sulla propagazione. In caso di guasto di una singola cella, la propagazione dovrebbe essere arrestata/ritardata almeno a livello di modulo. In caso di danni gravi a più celle, ad esempio a causa di forze meccaniche, più moduli possono essere coinvolti nell'evento termico/di incendio e l'evento può essere gestito al livello successivo del pacco batteria. Nei sistemi di batterie agli ioni di litio molto grandi, la separazione in stanze/luoghi diversi sarà un importante miglioramento della sicurezza.

Per quanto riguarda la propagazione da cella a cella per le celle pouch [8], le piastre di interraffreddamento della cella possono svolgere un ruolo importante. Se si implementasse una piastra inter-cella relativamente spessa, ad esempio 2-5 mm di alluminio, probabilmente si ridurrebbe in modo significativo la propagazione. Questa soluzione potrebbe essere discutibile dal punto di vista commerciale, soprattutto per le applicazioni automobilistiche, a causa dell'aumento di peso, volume e costi, mentre potrebbe essere un'opzione più valida per le batterie utilizzate per l'accumulo in rete o per le imbarcazioni in mare. La separazione del sistema di batterie utilizzando la distanza (aria libera) potrebbe forse essere parte di una soluzione a basso costo per applicazioni non limitate dal volume.

Non esistono quindi celle agli ioni di litio intrinsecamente sicure. Le conseguenze di un guasto a una singola cella possono essere insignificanti, mentre lo stesso guasto che colpisce tutte le celle di un pacco batteria può essere grave. Per garantire un'elevata sicurezza nei sistemi di batterie, è quindi essenziale gestire le conseguenze dei guasti alle celle e ridurre al minimo la propagazione da cella a cella, da modulo a modulo e da pacco a pacco. Si tratta di un compito complesso e può essere difficile arrestare completamente la propagazione, ma anche ritardarla potrebbe essere importante, ottenendo tempo prezioso per l'avviso/rilevazione, l'evacuazione delle persone, l'arrivo dei vigili del fuoco, ecc.

Per la propagazione termica è inoltre importante considerare lo stato di carica della batteria. Questo è stato discusso in modo più dettagliato in precedenza, ma la questione principale da ricordare è che la velocità di rilascio di energia per le celle cariche è molto più alta delle celle scariche [8].

# 6. NPCO - Nail Penetration and Crush Option

Dopo aver introdotto quali sono i possibili pericoli e fattori di rischio a seguito del danneggiamento di una cella agli ioni di litio, è necessario fare delle considerazioni sul test NPCO, cioè il test di penetrazione del chiodo, poiché grazie ad esso sarà possibile nei paragrafi successivi apprendere il comportamento della cella a seguito di questo genere di sollecitazione.

L'urto del veicolo e il conseguente schiacciamento o penetrazione del pacco batteria sono le condizioni tipiche dell'abuso meccanico [18]. Un cortocircuito interno (ISC) violento può attivarsi istantaneamente quando inizia la penetrazione [6], con un'altissima probabilità di entrare nei meccanismi di fuga termica precedentemente citati come riportato in Figura 39.



Figura 39: Fasi del Nail penetration test [6].

La distruzione meccanica e il cortocircuito elettrico si verificano contemporaneamente e la condizione di abuso della penetrazione è ancora più grave di quella del semplice abuso meccanico o elettrico come mostrato dallo schema riportato in Figura 40.



Figura 40: Eventi successivi alla penetrazione del chiodo sulla cella [18].

I test di penetrazione dei chiodi, denominati NPCO (Nail Penetration and Crush Option) vengono quindi condotti per investigare il cortocircuito interno delle LIB [20]. Quando un chiodo d'acciaio penetra nel corpo della cella, si sviluppa un percorso di corrente interno, perché il chiodo collega i materiali degli elettrodi e i collettori di corrente. Si noti però che anche gli elettrodi possono entrare in contatto a causa della deformazione. Di conseguenza, il calore per effetto Joule viene prodotto a un ritmo elevato e il calore viene trasferito dal punto caldo di penetrazione verso tutto il resto della cella. L'alta temperatura innesca le reazioni tra i componenti attivi della batteria e, infine, l'elettrolita e l'elettrodo vengono espulsi dalla valvola di sicurezza e dal punto di penetrazione, formando un getto di fiamme. In particolare, il centro della cella rappresenta il sito di penetrazione peggiore, con una temperatura di picco e una velocità di riscaldamento più elevate.

Diversi sono stati gli esperimenti eseguiti sulla penetrazione del chiodo sulle celle LIB ma J. Zhou et al. [26] in particolare hanno condotto questi test su batterie impilate completamente cariche con una capacità di 500 mAh per esplorare le proprietà di sicurezza. È stato dimostrato in particolare un significativo miglioramento della sicurezza della cella costituita da microcapsule autoestinguenti piuttosto che da un separatore in PE come mostrato in Figura 41(a) e 41(b):



Figura 41:a) Nail penetration test su cella; b) Confronto tra cella costituita da microcapsule autoestinguenti e cella formata da separatore in PE [26].

La temperatura della batteria assemblata con un separatore in PE è salita bruscamente a 72.3 °C subito dopo l'ISC. Per contro, la temperatura massima della cella con microcapsule autoestinguenti è stata stimata in soli 37.2 °C.

Si è potuto quindi concludere che, considerando la temperatura iniziale di 25.0 °C, l'aggiunta di microcapsule ha potuto ridurre l'aumento di temperatura del 74%.

Sebbene sia un test ampiamente utilizzato, esso presenta diverse limitazioni in termini di reale imitazione degli eventi di cortocircuito interno nelle celle agli ioni di litio di grande formato, che sono spesso costruite con più strati di elettrodi.

La Figura 42 illustra il percorso del flusso di corrente nelle tipiche prove di penetrazione dei chiodi [27]:



Figura 42: Percorso del flusso di corrente nella prova di penetrazione del chiodo [27].

Poiché la maggior parte degli strati di elettrodi viene penetrata, si crea un cortocircuito e un ciclo di corrente chiuso in ciascuno degli strati di elettrodi. La corrente che scorre attraverso le linguette da uno strato di elettrodi all'altro è nulla o molto ridotta. La generazione totale di calore viene quindi distribuita equamente a ciascuno degli strati di elettrodi, portando a un riscaldamento relativamente globale della cella.

La Figura 43 mostra lo scenario comunemente osservato in un vero processo di cortocircuito interno, in cui un SCO (short-circuit object) è incorporato in uno strato di elettrodi della cella.



Figura 43: Percorso del flusso di corrente nella prova di penetrazione del chiodo di una cella con SCO incorporato [27].

Un SCO potrebbe essere una particella metallica introdotta durante il processo di fabbricazione della cella, oppure una dendrite di Litio formatasi per placcatura a causa di sovraccarico o degrado. Il SCO crea un cortocircuito e un loop di corrente all'interno

dello strato di elettrodi in cui si trova il SCO. Questo strato di elettrodi non solo scarica la sua energia su sé stesso, ma funge anche da carico per gli altri strati di elettrodi senza SCO al suo interno. Poiché i diversi strati di elettrodi sono collegati da linguette, una grande quantità di corrente sarà generata dagli strati di elettrodi non cortocircuitati, fluirà attraverso le linguette e convergerà verso gli strati di elettrodi cortocircuitati e il SCO. Si può quindi dedurre che non solo esisterà un punto caldo intorno al SCO, ma anche l'aumento di temperatura sulle linguette sarà significativo a causa del grande flusso di corrente e della piccola massa termica delle linguette.

Il test di penetrazione è un test distruttivo: il processo di cortocircuito è solitamente accompagnato dalla rottura della struttura della cella, dal rilascio di elettroliti e dallo sfiato di gas, che non si riscontrano spesso in un guasto sul campo che comporta un cortocircuito interno. Questi effetti collaterali sono difficili da controllare e minimizzare, il che introduce complessità e riduce la riproducibilità e l'affidabilità dei risultati dei test.

Infatti, sono state proposte domande impegnative sul test di penetrazione dei chiodi della batteria agli ioni di litio per i veicoli elettrici e la ripetibilità di questo test è stata messa in discussione dai produttori stessi delle batterie. Variando, ad esempio, le dimensioni e la forma del chiodo, la sua velocità e l'angolo di impatto, la risposta della cella può variare notevolmente [27]. Alcuni ritengono inoltre che le batterie agli ioni di litio con una maggiore densità energetica non supereranno mai il test di penetrazione dei chiodi negli standard. Sia migliorare la ripetibilità del test di penetrazione, sia cercare un approccio sostitutivo rimangono delle questioni aperte ed impegnative per la ricerca sulla sicurezza delle batterie agli ioni di litio.

È vero quindi che i test di abuso sono uno strumento prezioso per valutare la sicurezza, ma il suo superamento non significa necessariamente che la batteria sia sicura [8].

# 7. Materiali e Metodi

## 7.1. Taratura del sistema e delle termocoppie

In questa parte del lavoro sono stati effettuati dei test di NPCO attraverso l'uso di un ARC con camera  $EV^+$  (Figura 44a), e di ciclazione galvanostatica attraverso un ciclatore multicanale ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000 (Figura 44b).



Figura 44: a) ARC con camera EV<sup>+</sup>; b) Ciclatore multicanale ARBIN

Prima di effettuare queste prove è stato necessario compiere la taratura di tutta l'intera catena di misura (lettore e termometro), e cioè sia del sistema di lettura delle termocoppie del ciclatore Arbin e in seguito delle relative termocoppie. Questo risultato è stato possibile grazie all'esperienza acquisita in INRiM – Istituito Nazionale di Ricerca Metrologica.

L'importanza principale nell'effettuare una taratura sta nel fatto che essa garantisce l'accuratezza e la riferibilità delle misure ai campioni nazionali, assicurando risultati affidabili. Senza una taratura regolare, le apparecchiature possono risultare fuori specifica, fornire misure errate e minacciare la qualità, la sicurezza e la durata delle apparecchiature.

Per questa ragione, per eseguire la taratura sul sistema di lettura delle termocoppie, è stato scelto di adottare Beamex<sup>®</sup> MC6 (mostrato in Figura 45), un calibratore ad elevata precisione che offre la possibilità di tarare segnali di pressione, temperatura e differenti segnali elettrici.



Figura 45: Calibratore Beamex® MC6

Altrettanto utile è stata la taratura delle termocoppie appartenenti al ciclatore:

La termocoppia è uno strumento di misura della temperatura molto diffuso nelle applicazioni industriali e basato su fenomenologie di tipo elettrico [28]. Si tratta di una coppia di fili di metalli diversi congiunti tra loro generalmente mediante saldatura autogena. Tale giunto o coppia, inserito in un opportuno circuito genera, al variare della sua temperatura, una f.e.m. funzione della coppia di metalli utilizzati e della temperatura. Il più semplice circuito termoelettrico è quello ottenuto da due fili di metallo A e B con i giunti A-B e B-A immersi in due pozzetti a temperatura diversa T<sub>1</sub> e T<sub>0</sub>. La differenza di potenziale  $E_{A,B}$  che si rileva agli estremi è funzione della sola differenza T<sub>1</sub> - T<sub>0</sub>.

Nel 1821 lo scienziato tedesco T.J. Seebeck descrisse i fenomeni collegati alla termoelettricità, cioè alla produzione di forza elettromotrice in un circuito costituito da metalli diversi quando i punti di giunzione vengono posti a differenti temperature. La legge fenomenologica più importante che descrive la termoelettricità è la legge di Seebeck, che lega il potenziale (la forza elettromotrice f.e.m.)  $E_s$  che si genera ai capi di un giunto di metalli diversi, alla temperatura T del giunto ed ai due metalli A-B costituenti il giunto stesso, come mostrato in Formula 1:

$$dE_s = \alpha_{A,B} \cdot dT \quad (1)$$

In cui  $\alpha_{A,B}$  rappresenta il coefficiente di Seebeck, più noto come potere termoelettrico della coppia A,B ed è funzione della sola temperatura T del giunto come rappresentato in Figura 46.



Figura 46: Rappresentazione dell'Effetto Seebeck.

Tra i tanti tipi di termocoppie resi possibili dall'abbinamento a due a due di metalli diversi, nella pratica commerciale sono disponibili differenti tipi di termocoppie normalizzate che coprono un esteso campo di misura. La scelta di una o dell'altra dipende dalle caratteristiche di ciascuna coppia e dalle caratteristiche dei singoli materiali costituenti quali: l'omogeneità, la stabilità, la resistenza all'ossidazione o alla riduzione, il valore del potere termoelettrico.

Di seguito vengono discusse quindi le principali caratteristiche delle termocoppie di tipo T, che sono proprio quelle appartenenti al ciclatore dell'Arbin, come mostrato in Figura 47



Figura 47: Termocoppie appartenenti al ciclatore.

La termocoppia T è molto usata nel campo -184÷370 °C dove può essere adoperata anche in alternativa alle termocoppie a base Platino in quanto garantisce incertezze dello stesso ordine di grandezza (±1 °C). È molto usata per il suo basso costo e per il suo elevato potere termoelettrico. La limitazione superiore del campo di applicazione è dovuta alla rapida ossidazione del rame alle elevate temperature.

Come è stato detto in precedenza, è stato necessario eseguire la taratura di queste ultime: Il processo di taratura consiste nell'insieme delle operazioni necessarie alla determinazione della curva di taratura, e cioè del legame funzionale esistente tra l'ingresso e l'uscita del sensore, sotto specificate condizioni. Tale curva è rappresentabile graficamente, analiticamente o in modo tabellare. Più in generale si parla anche di diagramma di taratura (come mostrato in Figura 48) riferendosi all'intera fascia di valori possibili (fascia di incertezza) a cavallo della curva di taratura.



Figura 48: Curve di taratura.

Nel caso specifico della grandezza temperatura, per effettuare la taratura è necessario portare il sensore, oggetto della taratura, ad un assegnato valore di temperatura, definito tramite un campione riferibile alla Scala Internazionale di Temperatura (ITS-90), e successivamente misurarne il valore di uscita.

Nel lavoro in questione è stato adottato un metodo di taratura per confronto che consente di costruire la caratteristica reale dello strumento per punti. La taratura consiste dunque nell'associare una serie di misure effettuate con uno strumento campione ad una effettuata con il trasduttore in prova. Ciò è possibile dal momento che entrambi gli strumenti vengono mantenuti alla stessa temperatura.

Il sistema di taratura in tal caso consiste di un ambiente termostatato a temperatura regolabile di elevata stabilità ed uniformità, uno strumento di misura campione ed un sistema di lettura come mostrato in Figura 49.

L'ambiente termostatato si differenzia a seconda dei campi di temperatura e, considerando che il range di temperatura di nostro interesse va da -40 °C a 80 °C, è stato ritenuto opportuno utilizzare i seguenti sistemi di termostatazione:

- Bagno con alcool etilico anidro, il cui range varia da -90 °C a 0 °C;
- Bagno con acqua deionizzata, il cui range varia da 5°C a 98°C.

È importante che, in entrambi i casi, il fluido soddisfi delle proprietà elettriche e di funzionamento, quali ad esempio quella di essere un isolante elettrico e di mantenere le stesse proprietà su tutto l'intervallo di funzionamento.



Figura 49: Rappresentazione di un sistema di termostatazione.

Il sistema di lettura è l'elemento finale del sistema di taratura che provvede alla trasduzione finale della grandezza di uscita del sensore in una grandezza numerica.

Avendo quindi compiuto la taratura di tutta l'intera catena di misura (lettore e termometro), è stato possibile unire l'equazione correttiva della temperatura ricavata dalla taratura del sistema di lettura delle termocoppie del ciclatore con quella ricavata dal processo di taratura delle relative termocoppie: questo rappresenta un modo per correggere il valore di temperatura letto dallo strumento durante la ciclazione galvanostatica della cella.

## 7.1.1. Taratura del sistema di lettura delle termocoppie

Come anticipato, per essere certi di ottenere una maggiore precisione nelle misure è stata effettuata la taratura del sistema di lettura delle termocoppie del ciclatore Arbin. In particolare, tutti gli 8 canali del ciclatore sono stati esaminati, anche se solo il canale 3 sarà oggetto delle ciclazioni che verranno descritte in seguito.

Vengono quindi riportati i passaggi effettuati:

- A ogni canale appartiene una termocoppia, quindi in prima battuta ogni termocoppia è stata abbinata al calibratore Beamex<sup>®</sup> MC6 (mostrato in Figura 45);
- Successivamente è stata simulata una temperatura all'interno del range di lavoro della termocoppia (-40 °C < T<sub>op</sub> < 80 °C) dal calibratore fornendo la fem equivalente al ciclatore. In questo modo si è andati a leggere per ogni temperatura simulata i corrispondenti valori di temperatura letti dal sistema di lettura delle termocoppie del ciclatore per ogni canale;
- Raccolti quindi i dati di temperatura letti per ogni temperatura simulata in ogni canale, si è proceduto al calcolo della media e della deviazione standard di tali valori;
- Come mostrato in Figura 50 sono state riportate su un grafico le diverse temperature simulate T<sub>rif</sub> sull'asse x e la media dei valori di temperatura letti dal sistema di lettura delle termocoppie del ciclatore T<sub>media\_letta</sub> sull'asse y. Si è potuto quindi ottenere per ogni canale l'equazione correttiva della temperatura che mi permette di definire il valore che si ha realmente a seconda della temperatura di riferimento simulata.







Figura 50: Curve di correzione della temperatura per ogni canale del ciclatore.

Innanzitutto, prendendo in esame il canale 3 che è oggetto della sperimentazione, risulta che le variazioni vanno ad incidere sul centesimo del valore di temperatura letto. Poiché tale correzione è inferiore all'incertezza di taratura del calibratore Beamex, l'equazione correttiva riferita a questo canale non verrà considerata nell'analisi dei dati ottenuti durante la ciclazione galvanostatica.

Tuttavia, è utile visualizzare i grafici ottenuti dalla taratura dei restanti canali, dai quali si può notare come il discorso fatto in precedenza vale anche per il canale 5, a differenza degli altri canali in cui le variazioni incidono sul decimo del valore di temperatura letto. In particolare, per il canale 8 la variazione calcolata avrebbe inciso particolarmente sul valore finale di temperatura.

## 7.1.2. Taratura delle termocoppie

Come precedentemente accennato, un altro punto importante per l'ottenimento di una maggiore accuratezza e precisione nei risultati è la taratura delle termocoppie appartenenti al ciclatore descritto.

Sono state tarate tutte le termocoppie appartenenti ai canali del ciclatore.

Di seguito vengono quindi riportati tutti i passaggi che sono stati eseguiti.

Inizialmente è stata inserita la parte finale della termocoppia dentro una provetta con del cotone per creare isolamento, come mostrato in Figura 51.



Figura 51: Prima fase della taratura: isolamento termocoppia.

Successivamente è stato posizionato il campione di riferimento e uno dei giunti della termocoppia in taratura nella zona di migliore uniformità e stabilità del mezzo di confronto. Nel caso studio il mezzo scelto è stato un bagno alla Temperatura di riferimento. Come descritto nel paragrafo precedente, considerando che il range di temperatura di interesse va da -40 a 80 °C, è stato utilizzato un bagno con alcool etilico anidro che va da -90 °C a 0 °C, e bagno con acqua deionizzata che va da 5°C a 98°C, come mostrato in Figura 52(a) e 52(b).

Si attende quindi la stabilizzazione in temperatura sino alle fasce di regolazione previste.



Figura 52: Seconda fase della taratura: a) Bagno con alcol etilico anidro; b) Bagno con acqua deionizzata.

Successivamente l'altra estremità della termocoppia è stata unita alla rispettiva femmina per andare a creare il giunto freddo: quindi una volta accoppiate sono state inserite dentro un pozzetto di vetro a parete sottile isolato sempre con del cotone, come mostarto in Figura 53.



Figura 53: Terza fase della taratura: Isolamento della giunzione.

È stato quindi immerso il pozzetto, cioè il giunto di riferimento isolato, in un Dewar contenente ghiaccio ed acqua satura di aria alla temperatura di 0 °C (come mostrato in Figura 54) ed incertezza estesa di 0,01 °C. Durante la taratura della termocoppia è necessario che la temperatura della miscela di riferimento a 0°C sia nota e costante, per evitare che variazioni di temperatura sul giunto di riferimento causino errori di lettura della f.e.m. in uscita.



Figura 54: Quarta fase della taratura: Recipiente Dewar per il giunto freddo.

Una volta eseguito ciò, sono state collegate le uscite relative della termocoppia ai canali del multimetro rispettando le polarità, il quale a sua volta permetterà di andare a leggere nel software i dati di f.e.m.



Figura 55: Rappresentazione schematica dei collegamenti avvenuti.

Tale software è in grado di far eseguire al multimetro una serie di misure cicliche automatiche di diverse termocoppie. Nel caso esaminato sono state tarate tre termocoppie alla volta. Si noti in particolare in Figura 56 la rappresentazione reale dei collegamenti avvenuti.

Il procedimento è analogo per entrambi i tipi di bagni.



Figura 56: Rappresentazione reale dei collegamenti avvenuti.

Bisogna considerare che la taratura si effettua normalmente su un minimo di 5 punti equidistanti nell'intervallo di temperatura richiesto, per permettere il calcolo della curva caratteristica. Ottenuti quindi i valori da multimetro e considerata la stabilità del mezzo comparatore e la ripetibilità della misura, è stato eseguito il calcolo della media su 10 valori.

Al termine della taratura è stato necessario calcolare la curva di taratura. Il metodo utilizzato consiste nella determinazione di una curva definita dalle differenze tra i valori delle f.e.m. sperimentali e quelli di riferimento secondo norma CEI EN 60584-1 [28] relativi ai tipi di termocoppie normalizzate. Tale curva interpolatrice, di ordine sufficientemente basso (2°ordine), rappresenta l'andamento degli scarti rispetto al polinomio di riferimento. In particolare, essa è ottenuta interpolando con il metodo di approssimazione dei minimi quadrati i valori delle differenze delle f.e.m. in funzione della temperatura, con un'incertezza di calcolo determinata come due volte lo scarto quadratico medio sulle differenze ai valori sperimentali ed espressa in gradi Celsius. Prendendo quindi in esame la termocoppia 3 di nostro interesse, è stato possibile calcolare questa incertezza (come mostrato in Tabella 7).

Temperatura di riferimento	<i>fem</i> misurata	<i>fem</i> di riferimento	Errore (1)	Errore ( <sup>2</sup> )	Incertezza di misura
trif / °C	E <sub>mis</sub> / µV	Erif / μV	Emis - Erif / µV	tmis - trif / °C	U/°C
-40,02	-1484,2	-1475,8	-8,4	-0,2	0,4
-20,00	-762,4	-756,9	-5,5	-0,1	0,4
24,90	979,9	987,7	-7,9	-0,2	0,4
49,96	2028,6	2033,8	-5,2	-0,1	0,4
80,04	3354,9	3359,5	-4,6	-0,1	0,4

Tabella 7: Risultati della taratura della termocoppia 3

- (1) Calcolata a partire da t<sub>rif</sub> secondo la norma CEI EN 60584-1;
- (2) Calcolata a partire dall'errore  $E_{mis}$   $E_{rif}$  dividendo per dE/dt, quest'ultimo calcolato secondo la norma CEI EN 60584-1.

L'incertezza estesa U qui indicata è espressa come l'incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura k = 2, che per una distribuzione normale corrisponde ad una probabilità di copertura di circa il 95 %.

Nella valutazione dell'incertezza tipo non è stata considerata la stabilità a lungo termine dell'oggetto in taratura.

Pertanto, l'errore calcolato sarà trascurabile, perchè risulta inferiore all'incertezza dello strumento, analogamente a quanto accaduto per il canale 3 del ciclatore.

Si conclude dunque che ai valori di temperatura letti dalla termocoppia 3 durante la ciclazione galvanostatica non si applicherà la curva di taratura calcolata. In particolare, essi non saranno presi in considerazione per la correzione.

## 7.2. Ciclazione galvanostatica

La tecnica dei cicli galvanostatici consiste nell'applicazione di una corrente continua costante alla cella di prova e fornisce diverse informazioni quantitative e qualitative sui processi elettrochimici che si verificano durante diversi cicli di carica e scarica successivi.

Come accennato, per effettuare queste misure è stato utilizzato un ciclatore multicanale ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000 (come mostrato in Figura 57)



Figura 57: Ciclatore multicanale ARBIN.

Lo scopo principale di questa prova è molteplice, ossia:

- Verificare l'effettiva stabilità dei materiali impiegati nell'intervallo di potenziale prestabilito;
- Ottenere il valore di capacità specifica reale (in *Ah*) nelle fasi di carica e scarica, da cui successivamente ottenere l'efficienza coulombica. Si può infatti definire l'efficienza coulombica come il rapporto tra la capacità raggiunta dalla cella nella fase di scarica *DCH* e la stessa quantità nella fase di carica *CH*, come mostrato nella Formula 2:

$$\eta_c = \frac{DCH}{CH} \quad (2)$$

• Effettuare considerazioni circa l'invecchiamento della cella attraverso il confronto fra i vari cicli.

In generale, è possibile estrarre due importanti informazioni grafiche.

In primo luogo, la tensione può essere monitorata in funzione del tempo, fornendo informazioni sul potenziale operativo e sulla reversibilità dei processi di
riduzione/ossidazione del materiale attivo. Inoltre, la forma del profilo di tensione in funzione del tempo descrive il meccanismo di inserimento e de-inserimento degli ioni nel materiale ospite.

In secondo luogo, questa tecnica consente di misurare la capacità, ossia la quantità di carica passata durante la scarica o la carica, a diversi C-rate. Si vuole specificare in particolare che la C-rate è una misura dell'intensità alla quale la batteria è scaricata relativamente alla sua massima capacità. Per esempio, "1C" vuol dire che la corrente scaricherà completamente la batteria in 1 ora.

La durata del ciclo della cella può essere valutata mantenendo lo stesso C-rate (cioè fornendo una corrente costante) per il numero di cicli richiesto, mentre la conservazione della capacità e la stabilità del materiale attivo possono essere valutate variando il C-rate.

# 7.2.1. Batteria prismatica Samsung BEV 50Ah in PHEV2

Per effettuare i cicli di carica e scarica è stata utilizzata una batteria prismatica Samsung BEV 50Ah in PHEV2. Come spiegato nei paragrafi precedenti, le celle prismatiche sono comunemente utilizzate per le batterie da trazione per autoveicoli, che servono ad alimentare la propulsione dei veicoli elettrici a batteria (BEV). Inoltre, la loro forma prismatica li rende più facili da integrare in un pacco batteria rispetto alle celle cilindriche. Di seguito in Figura 58 viene riportata la scheda tecnica della batteria in questione, fornita da Samsung SDI Co [29].

Application: EV	PHEV2	SOP P	lan : June '17		
Image		Technical Data			
91 mm 148 mm 26.5mm		Items		Data	
		Capacity	@ 25°C, 1⁄3C (min)	50 Ah	
		Voltage	@ 25°C, <sup>1/</sup> 3C (max/nominal/min)	4.25 V/ 3.68 V / 2.80 V	
		Energy	@ 25°C, 1/3C (min)	184 Wh	
		Specific energy	@ 25 <sup>.</sup> C, <sup>1/</sup> <sub>3</sub> C (min)	210 Wh/kg	
		Energy density	@ 25°C, 1/3C (min)	516 Wh/L	
			DC-IR	10s discharge@25 <sup>°</sup> C, SOC 50%, BOL	1.40 mOhm
Mechar	nical Data		l_max	10s discharge@25 <sup>°</sup> C	360 A
Dimensions	148L x 26.5\	V x 91H		10sec discharge@ 25°C,SOC50%, Vmin	1,624 W
Volume	0.357	L	Power	10sec discharge@ 25°C,SOC50%, Imax	1,145 W
Weight	875 g	) ( L			
Terminal type	Rivet			10sec charge@25°C,SOC50%,Imax	503 W
Terminal mat	Al / A	1	Cycle life	1C/1C@45°C, DOD 100%, EOL80%	1,200 cycles
Can material	Al			@25°C, SOC100, EOL80%	10 yr
Can potential	Positiv	re l	Calendar life		
OSD	Y			Cycle	-30 ~ 60 °C
Fuse	Y		Operation		
Vent	Y			Storage	-40 ~ 60 °C

Figura 58: Scheda tecnica della batteria prismatica Samsung BEV 50Ah [29].

Questa batteria presenta diverse caratteristiche:

- Materiale catodico NCM;
- Sicurezza eccellente, lunga durata;
- Buone prestazioni in termini di temperatura e ampia gamma di temperature di esercizio;
- Alta densità energetica.

### 7.2.2. Cablaggio batteria pre-test



Figura 59: Batteria prismatica isolata con cotone.

Per eseguire la ciclazione galvanostatica sulla batteria precedentemente descritta, è stato opportuno innanzitutto isolare la termocoppia ad essa collegata con del cotone, per ottenere i dati di temperatura con la maggior precisione possibile come mostrato in Figura 59.

Si vuole precisare che la termocoppia in questione è la termocoppia 3 i cui risultati di taratura sono stati analizzati nei paragrafi precedenti. Pertanto, si ricorda che non verrà applicata nessuna correzione alla temperatura letta in quanto è stato determinato che l'errore calcolato risulta inferiore all'incertezza dello strumento.

Successivamente la termocoppia è stata collegata al canale 3 del ciclatore come mostrato in Figura 60.

Anche in questo caso è utile ricordare che la calibrazione del canale in questione effettuata in precedenza non influirà sul valore finale di temperatura letto.



Figura 60: Termocoppia collegata al canale del ciclatore.

#### 7.2.3. Risultati ottenuti dalle ciclazioni

Come accennato, la ciclazione galvanostatica consiste nell'applicazione di una corrente continua e costante alla cella di prova per diversi cicli di carica e scarica permettendo di ottenere diverse informazioni quantitative e qualitative sui processi elettrochimici che caratterizzano la LIB.

Il passaggio di corrente in una cella comporta la variazione del suo potenziale a circuito aperto (OCV), non solo per la variazione delle attività delle specie elettrochimicamente attive ma soprattutto perché le reazioni elettrodiche procedono mediante trasformazioni non ideali ma reali, che comportano lavori aggiuntivi. Facendo passare corrente in modo da soddisfare la scarica della batteria si ha una diminuzione del potenziale, se, invece, si fa passare corrente nel verso contrario, cioè nel verso della carica allora si ha un aumento del potenziale. Tale comportamento è legato alla non idealità del processo elettrochimico.

La variazione del potenziale di cella quando è sottoposta ad una corrente di scarica è data dalla Formula 3:

$$V = E - IR_i - (\eta_a - |\eta_c|)$$
(3)

Dove:

E = f.e.m o anche detto OCV open-circuit voltage;

 $\eta_a = [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a]$  cioè la somma tra la polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica e la polarizzazione di concentrazione per le reazioni anodiche;  $\eta_c = [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c]$  cioè la somma tra la polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica e la polarizzazione di concentrazione per le reazioni catodiche;

I = Corrente che transita nella cella o sul carico;

 $R_i = Resistenza della cella.$ 

Per una migliore visualizzazione del fenomeno è stato effettuato sulla batteria prismatica in questione un ciclo completo caratterizzato da una fase di carica CC-CV e la successiva fase di scarica CC per diversi  $C_{rate}$  con un valore minimo di tensione pari a 2.8 V e uno massimo di 4.25 V.

Le prove effettuate sono state le seguenti:

- Carica a C/10 con CC-CV e scarica a C/10 con CC per 5 cicli;
- Carica a C/5 con CC-CV e scarica a C/5 con CC per 5 cicli;
- Carica a C/3 con CC-CV e scarica a C/3 con CC per 5 cicli;
- Carica a C/2 con CC-CV e scarica a C/2 con CC per 5 cicli;
- Carica a 1C con CC-CV e scarica a 1C con CC per 5 cicli;
- Carica a 1C con CC-CV e scarica a 2C con CC per 5 cicli;
- Carica a 1C con CC-CV e scarica a 3C con CC per 5 cicli.

Nella Figura 61 in particolare viene mostrato durante la scarica l'andamento della tensione in funzione della capacità per osservare il fenomeno della polarizzazione:



Figura 61: Polarizzazione delle celle in funzione della corrente di esercizio.

Si può quindi notare come all'aumentare del  $C_{rate}$ , la curva della tensione trasla verso il basso durante la scarica.

Infatti, la polarizzazione è un fenomeno che diminuisce l'efficienza dei processi elettrochimici, rallentando il procedere delle reazioni di elettrodo e dando luogo a cadute di tensione che vengono dette "sovratensioni".

Di seguito, come riportato nelle Figure 62-68, vengono rappresentate le temperature e le tensioni registrate in funzione del tempo per ogni prova effettuata, per avere maggiore chiarezza sul fenomeno e per caratterizzare termicamente la cella al variare dei  $C_{rate}$ :



Figura 62: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/10.



Figura 63: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/5.



Figura 64: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/3.



Figura 65: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per C/2.



Figura 66: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per 1C.



Figura 67: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per 2C.



Figura 68: Andamento della temperatura e della tensione nel tempo per 3C.

Si può già notare come l'effetto della polarizzazione a C<sub>rate</sub> più elevati sia evidente a causa del fatto che gli andamenti di tensione presentano, all'inizio dello stato di scarica, un brusco calo di tensione a causa della resistenza interna, ottenendo sovratensioni sempre più grandi che comportano generazione di calore e deviazioni dalle condizioni di equilibrio della cella elettrochimica.

Si considera inoltre che la batteria abbia esaurito la sua capacità quando la tensione raggiunge circa i 2,8 V.

Ponendo però l'attenzione sull'andamento di temperatura registrato, si possono fare altre considerazioni sui fenomeni termici che avvengono all'interno della cella durante le ciclazioni.

Innanzitutto, si può notare come la temperatura aumenta progressivamente all'aumentare del  $C_{\text{rate}}.$ 

La temperatura è correlata positivamente alla velocità di carica e generalmente raggiunge il valore massimo quando la batteria si scarica alla tensione minima, soprattutto negli alti  $C_{rate}$  (2C e 3C). Ciò è dovuto al fatto che in scarica passa il doppio della corrente che in carica, ed è per questo motivo che la potenza dispersa per effetto joule sarà 4 volte superiore nel caso 2C e 9 volte superiore nel caso 3C, in quanto:

$$P_{diss} = R_i \cdot I^2 \qquad (4)$$

Per tutti i C<sub>rate</sub>, la temperatura più bassa si individua all'inizio di ogni fase di scarica (fine CV), perché è il punto in cui passa meno corrente in valore assoluto. Ciò implica in particolare che l'effetto Joule risulta ridotto con conseguente minor calore generato.

Analizzando adesso l'effetto della degradazione sulla cella di interesse, si è cercato di comprendere meglio questo fenomeno: come mostrato in Figura 69, in un grafico sono stati riportati i valori di capacità di carica e di scarica in ogni ciclo con le relative efficienze coulombiche calcolate come descritto in Formula 2.



Figura 69: Capacità di Carica / Scarica ed efficienza coulombica sul Numero di cicli.

Si noti innanzitutto, come le capacità hanno sempre un valore superiore rispetto ai 50 Ah di catalogo della cella, ma anche come vanno a diminuire leggermente man mano che il  $C_{rate}$  aumenta.

Dal secondo al quinto ciclo di ogni  $C_{rate}$  si individua inoltre una diminuzione della capacità dell'ordine dei centesimi. È proprio ciò che rende più chiaro il concetto di polarizzazione della cella precedentemente descritto, in quanto all'aumentare della corrente avrò un maggior effetto degradativo e quindi una capacità che decresce all'aumentare del numero di cicli.

Per quanto riguarda invece l'efficienza coulombica riportata in blu si nota come essa sia inferiore al 100% quasi sempre perché la cella non riesce mai a scaricare totalmente quello che ha caricato a causa dei fenomeni di degradazione.

Però nei primi cicli di alcuni  $C_{rate}$  (come 1C e 2C), la capacità di scarica è superiore a quella di carica e ciò è dovuto alla presenza dei cicli precedenti. Infatti, una volta conclusi, non si ha una misura continua ed è possibile che la cella riesce a caricare un po' meno rispetto a quanto riesca a scaricare.

Per un'analisi migliore dal punto vista delle prestazioni di performance della cella è stata successivamente osservata la discrepanza tra la capacità che è stata ottenuta durante le varie ciclazioni ai diversi  $C_{rate}$  a corrente costante "CH<sub>cc</sub>" e quella fornita dal datasheet "CH<sub>datasheet</sub>" in carica e la capacità totale misurata "DCH<sub>ottenuta</sub>" e quella fornita dal datasheet "DCH<sub>datasheet</sub>" in scarica, calcolando per ogni ciclo un errore percentuale come mostrato nella Formule 5 e 6:

$$ERR_{\%_{CARICA}} = \frac{CH_{cc} - CH_{datasheet}}{CH_{datasheet}}$$
(5)  
$$ERR_{\%_{SCARICA}} = \frac{DCH_{Ottenuta} - DCH_{datasheet}}{DCH_{datasheet}}$$
(6)

I risultati ottenuti sono mostrati in Tabella 8 e 9:

CARICA						
C <sub>rate</sub>	N° CICLI	CH <sub>datasheet</sub> [Ah]	CH <sub>ottenuta</sub> [Ah]	CH <sub>cc</sub> [Ah]	ERR [%]	CONTR <sub>cv</sub> [%]
	1		52,87	52,53	2,40	0,63
	2		54,54	54,22	5,68	0,59
Csu10	3	51,30	54,49	54,17	5,59	0,59
	4		54,46	54,14	5,53	0,60
	5		54,43	54,10	5,45	0,61
	1		53,85	52,13	4,27	3,19
	2	50,00	53,55	51,84	3,68	3,20
Csu3	3		53,51	51,80	3,60	3,20
	4		53,49	51,79	3,57	3,19
	5		53,48	51,77	3,54	3,20
	1		52,98	50,38	2,82	4,91
	2	49,00	52,98	50,44	2,94	4,80
Csu2	3		52,96	50,43	2,92	4,78
	4		52,93	50,39	2,84	4,79
	5		52,91	50,37	2,80	4,80
	1		52,38	45,90	-1,50	12,37
	2		52,61	46,64	0,09	11,34
1C	3	46,60	52,61	46,69	0,20	11,26
	4		52,57	46,63	0,07	11,30
	5		52,53	46,57	-0,06	11,34
	1		52,26	46,43	-0,37	11,17
	2	46,60	52,26	46,44	-0,35	11,15
1C	3		52,24	46,42	-0,39	11,14
	4		52,21	46,41	-0,42	11,12
	5		52,19	46,37	-0,49	11,14
	1		51,76	46,62	0,04	9,94
1C	2		51,72	46,59	-0,02	9,91
	3	46,60	51,66	46,53	-0,15	9,93
	4		51,61	46,49	-0,23	9,93
	5		51,53	46,44	-0,34	9,87

 Tabella 8: Errore percentuale e contributo del CV in Carica.

SCARICA				
C <sub>rate</sub>	N° CICLI	DCH <sub>datashee</sub> t [Ah]	DCH <sub>ottenuta</sub> [Ah]	ERR [%]
	1	53,2	54,48	2,40
	2		54,46	2,37
Csu10	3		54,44	2,33
	4		54,41	2,28
	5		54,39	2,24
	1		53,54	2,96
	2		53,51	2,91
Csu3	3	52	53,50	2,88
	4		53,49	2,86
	5		53,48	2,84
	1		52,94	3,01
	2		52,96	3,03
Csu2	3	51,4	52,93	2,98
	4		52,92	2,96
	5		52,90	2,92
	1	50,6	52,48	3,71
	2		52,58	3,92
1C	3		52,56	3,87
	4		52,52	3,80
	5		52,49	3,74
	1	50,3	52,28	3,93
2C	2		52,25	3,89
	3		52,23	3,84
	4		52,20	3,78
	5		52,18	3,74
	1	49,1	51,75	5,39
	2		51,69	5,28
3C	3		51,63	5,16
	4		51,56	5,01
	5		51,50	4,88

Tabella 9: Errore percentuale in Scarica.

Si noti dalla Tabella 8 come nel caso della carica si sia calcolato anche il contributo del CV "CONTR<sub>cv</sub>[%]" confrontando la capacità che è stata ottenuta durante le varie ciclazioni ai diversi C<sub>rate</sub> a corrente costante "CH<sub>cc</sub>" con la capacità totale misurata, come mostrato in Formula 7:

$$CONTR_{cv}[\%] = \frac{CH_{cc} - CH_{ottenuta}}{CH_{ottenuta}}$$
(7)

Per i  $C_{rate}$  più bassi soprattutto, i contributi risultano simili. Questo perché passa una corrente più lenta ed è più lento il fenomeno di delitiazione nel catodo, motivo per cui quest'ultimo riesce a mandare tutto il litio che ha lungo la fase di CC alla grafite. Per questo motivo nel C/10 risulta uno scarto bassissimo, perché il catodo non ha più litio da mandare, in quanto lo ha mandato nella fase del CC precedente.

Invece per  $C_{rate}$  più alti, avendo una corrente più alta interviene il fenomeno della polarizzazione descritto in precedenza. Quindi viene raggiunta in meno tempo la tensione limite, che è sempre la stessa, per cui il catodo riesce a delitiarsi completamente solo nella successiva fase a tensione costante (CV).

Si noti inoltre come all'aumentare del  $C_{rate}$  aumenti il contributo del CV. Ciò è dovuto sempre alla polarizzazione, perché il catodo ha ancora del litio da mandare alla grafite, ad eccezione degli ultimi 5 cicli, in cui il contributo scende nuovamente: questo perché nella fase di scarica va a 3C, motivo per cui nel ciclo dopo a 1C risente dell'effetto di questa scarica, in cui si ha una capacità minore che si avvicina sempre di più alla capacità di carica 1C fornita dal datasheet (46,60 Ah).

L'errore percentuale calcolato sia in carica che in scarica è dovuto soprattutto al fatto che le capacità fornite dal datasheet sono state ottenute a 25 °C in una camera climatica più controllata. Per cui si deduce che l'aumento di questo scostamento al variare del  $C_{rate}$  è imputabile alla temperatura, in quanto le misurazioni sono state effettuate a 20°C.

# 7.3. Prove di NPCO effettuate

# 7.3.1. Batteria cilindrica ICR18650-26H

Per effettuare alcune delle prove di NPCO è stata utilizzata una cella cilindrica ICR18650-26H, mostrata in Figura 70, caricata con CC-CV sino a 4.2V.



Figura 70: Batteria cilindrica ICR18650-26H.

Come spiegato in precedenza, le celle cilindriche hanno una stabilità meccanica molto elevata in quanto la loro forma distribuisce le forze, dovute all'aumento della pressione interna, in modo uniforme sulla circonferenza. In Figura 71 viene riportata la scheda tecnica della batteria di riferimento, fornita da Samsung SDI Co. [30] :

Item	Specification		
3.1 Nominal Capacity	2600mAh (0.2C, 2.75∀ discharge)		
3.2 Minimum Capacity	2550mAh(0.2C, 2.75∨ discharge)		
3.3 Charging Voltage	4.2 ±0.05 ∨		
3.4 Nominal Voltage	3.63∨		
3.5 Charging Method	CC-CV (constant voltage with limited current)		
3.6 Charging Current	Standard charge: 1300mA Rapid charge : 2600mA		
3.7 Charging Time	Standard charge : 3hours Rapid charge : 2.5hours		
3.8 Max. Charge Current	2600mA(ambient temperature 25℃)		
3.9 Max. Discharge Current	5200mA(ambient temperature 25℃)		
3.10 Discharge Cut-off ∀oltage	2.75∨		
3.11 Cell Weight	47.0g max		
3.12 Cell Dimension	Height : 65.00mm max Diameter : 18.40mm max		
3.13 Operating Temperature	Charge : 0 to 45 ℃ Discharge: -20 to 60 ℃		
3.14 Storage Temperature	1 year : -20~25℃(1*) 3 months : -20~45℃(1*) 1 month : -20~60℃(1*)		

Figura 71: Scheda tecnica batteria cilindrica ICR18650-26H [30].

# 7.3.2. Batteria cilindrica INR18650-29E

Per effettuare altre prove di NPCO è stata utilizzata una cella cilindrica INR18650-29E, mostrata in Figura 72, caricata con CC-CV sino a 4.2V che risulta essere stata soggetta a minori effetti degradativi rispetto alla tipologia di cella precedente.



Figura 72: Batteria cilindrica INR18650-29E.

In Figura 73 viene riportata la scheda tecnica della batteria di riferimento, fornita da Samsung SDI Co. [31]:

Item	Specification		
3.1 Nominal Capacity	2600mAh (0.2C, 2.75∀ discharge)		
3.2 Minimum Capacity	2550mAh(0.2C, 2.75∀ discharge)		
3.3 Charging Voltage	4.2 ±0.05 ∨		
3.4 Nominal Voltage	3.63∨		
3.5 Charging Method	CC-CV (constant voltage with limited current)		
3.6 Charging Current	Standard charge: 1300mA Rapid charge : 2600mA		
3.7 Charging Time	Standard charge : 3hours Rapid charge : 2.5hours		
3.8 Max. Charge Current	2600mA(ambient temperature 25℃)		
3.9 Max. Discharge Current	5200mA(ambient temperature 25℃)		
3.10 Discharge Cut-off Voltage	2.75∨		
3.11 Cell Weight	47.0g max		
3.12 Cell Dimension	Height : 65.00mm max Diameter : 18.40mm max		
3.13 Operating Temperature	Charge : 0 to 45℃ Discharge: -20 to 60℃		
3.14 Storage Temperature	1 year : -20~25℃(1*) 3 months : -20~45℃(1*) 1 month : -20~60℃(1*)		

Figura 73: Scheda tecnica batteria cilindrica INR18650-29 [31].

### 7.3.3. Allestimento batteria pre-test

Per eseguire le prove di NPCO è stato utilizzato un ARC dotato di camera  $EV^+$ , che viene mostrato in Figura 74. Esso è costituito da un container, all'interno del quale vengono installate la camera  $EV^+$  e la strumentazione ausiliaria necessarie per effettuare i vari di test di abuso, tra i quali NPCO. Il sistema è progettato per prevenire qualsiasi effetto esterno derivante dalla peggiore esplosione che potrebbe verificarsi con un campione all'interno del calorimetro.



Figura 74: ARC con camera  $EV^+$  [32].

I calorimetri adiabatici sono un tipo di calorimetro specializzato [32]: un ambiente adiabatico è quello in cui l'energia termica non viene ne persa ne aggiunta al campione in esame. Infatti, esso viene sempre mantenuto alla stessa temperatura dell'ambiente circostante, quindi se perdesse energia termica subendo una reazione endotermica, la sua temperatura scenderebbe insieme a quella dell'ambiente circostante. Stesso discorso se subisse una reazione esotermica, la sua temperatura aumenterebbe come quella dell'ambiente circostante.

Come spiegato nei paragrafi precedenti, è possibile che le batterie si possano danneggiare a causa di una serie di fattori diversi, come ad esempio la perforazione della cella. È proprio in questo caso che viene prodotto calore in eccesso e la reazione potrebbe sfuggire al controllo ottenendo il fenomeno della fuga termica.

Ragion per cui si è scelto di utilizzare questo calorimetro, progettato per simulare reazioni incontrollate e visualizzare l'effetto degradativo della cella.

Entrambe le batterie descritte in precedenza sono state fissate come mostrato in Figura 75 per l'esecuzione delle prove di NPCO.

La velocità di penetrazione per entrambe le batterie è stata pari a 80 mm/s con un chiodo distante inizialmente 35 mm dalla cella.



Figura 75: Preparazione batteria per NPCO.

### 7.3.4. Risultati ottenuti dalle prove di NPCO

Per avere una chiarezza migliore dal punto di vista dello stato termico della cella durante la penetrazione del chiodo, sono state effettuate diverse prove sullo stesso tipo di batteria. In particolare, sono state effettuate due prove per la cella cilindrica ICR18650-26H e tre prove per la cella cilindrica INR18650-29E.

Sono stati dunque ricavati dalle sperimentazioni effettuate i dati di temperatura e tasso di temperatura nel tempo per entrambe le batterie descritte in precedenza.

In Figura 76 e 77 vengono mostrati i risultati ottenuti per la cella cilindrica ICR18650-26H:



Figura 76: Andamento di temperatura nel tempo durante NPCO per cella ICR18650-26H.



Figura 77: Andamento del tasso di temperatura nel tempo durante NPCO per cella ICR18650-26H.

Dalla Figura 76 si può notare che nella prima prova la temperatura della cella non è salita molto, ma comunque ha subito un piccolo incremento arrivando a circa 38°C. Nella seconda prova si nota invece un maggior incremento di temperatura fino a circa 78°C.

Lo strumento va in modalità adiabatica e ciò significa che, dopo aver individuato l'incremento di temperatura della termocoppia posizionata sulla cella, vengono attivate le tre resistenze termiche esterne dello strumento posizionate in alto, in basso e lateralmente che causano il riscaldamento della camera fino al raggiungimento della temperatura della termocoppia.

Per quanto riguarda la seconda prova, una volta raggiunta la temperatura della termocoppia, inizia il raffreddamento a seguito del quale, a causa dell'inerzia rimanente, si ha un piccolo incremento di temperatura che vedrà successivamente una sua diminuzione dopo circa 1 ora.

Ciò non avviene per la prima prova in cui la cella, avendo subito un minor incremento di temperatura, non avrà la stessa inerzia del secondo caso.

Ciò lo si può notare anche dalla Figura 77 in cui, in corrispondenza dei picchi di temperatura, viene registrato un tasso di temperatura superiore per la cella nel secondo caso rispetto che nel primo, a seguito del quale saranno presenti maggiori oscillazioni.

In Figura 78 e 79 vengono invece riportati i risultati ottenuti per la cella cilindrica INR18650-29E:



Figura 78: Andamento di temperatura nel tempo durante NPCO per cella INR18650-29E.



Figura 79: Andamento del tasso di temperatura nel tempo durante NPCO per cella INR18650-29E.

Dalla Figura 78 è evidente come tutte le batterie delle tre prove siano esplose: la prima prova ha superato i 400°C, la seconda è arrivata a circa 600°C e la terza ha raggiunto 800°C. A differenza della precedente tipologia di cella, la cella in questione risulta meno degradata, e ciò spiega l'esplosione che si è verificata, trattandosi di una cella commerciale nuova.

A seguito del picco di temperatura raggiunto, si notano dalla Figura 79 le varie oscillazioni del tasso di temperatura e la batteria della terza prova, avendo raggiunto un picco superiore, mostra oscillazioni più ampie a valle del picco.

All'interno del calorimetro era presente anche una camera termografica che ha permesso di visualizzare le varie fasi dello stato termico della cella a seguito della penetrazione del chiodo. Avendo raggiunto il picco più alto di temperatura, la batteria della terza prova è stato oggetto di quest'ultima analisi e si è scelto di studiarne il comportamento.



*Figura 80: Prima fase di NPCO per cella INR18650-29E: ESPLOSIONE.* 

La Figura 80 descrive il momento in cui il chiodo penetra la cella: si noti infatti il notevole aumento di temperatura all'interno della camera a causa del calore rilasciato dalla cella.



La Figura 81 mostra invece la fase di raffreddamento della cella e ciò lo si deduce dal colore rosso meno marcato rispetto alla fase precedente.

Figura 81: Seconda fase di NPCO per cella INR18650-29E: RAFFREDDAMENTO.

Particolarmente interessante è stato analizzare l'andamento della pressione e del tasso di pressione nel tempo per entrambe le celle nelle stesse prove precedentemente effettuate.

In Figura 82 e 83 vengono mostrati i risultati ottenuti per la cella cilindrica ICR18650-26H:



Figura 82: Andamento della pressione nel tempo durante NPCO per cella ICR18650-26H.



Figura 83: Andamento della pressione nel tempo durante NPCO per cella ICR18650-26H.

Considerando che si tratta di due prove in cui le celle non sono esplose, è altamente improbabile che la pressione raggiunta nella seconda prova sia di circa 3 bar, come mostrato in Figura 82. Motivo per cui si deduce che i dati di pressione raccolti per quest'ultima prova siano anomali.

Ciò lo dimostra in particolar modo l'andamento di pressione della prima prova, in cui la cella che non è esplosa ha raggiunto solamente un picco di 1.2 bar. Si deduce quindi la validità di questi ultimi dati.

Più interessante è la visualizzazione dei risultati ottenuti per la cella cilindrica INR18650-29E in Figura 84 e 85:



Figura 84: Andamento della pressione nel tempo durante NPCO per cella INR18650-29E.



Figura 85: Andamento del tasso di pressione nel tempo durante NPCO per cella INR18650-29E.

Innanzitutto, si può facilmente notare come non sia presente la seconda prova effettuata su questa cella, perché i dati di pressione e tasso di pressione ricavati risultavano anomali. Motivo per cui tale prova non sarà oggetto della nostra analisi.

Tuttavia, è interessante visualizzare l'andamento di pressione e tasso di pressione nel tempo della prima e della terza prova: si tratta di celle che in questo caso hanno raggiunto l'esplosione a differenza delle celle precedenti, e le forti oscillazioni di pressione e tasso di pressione visualizzabili nelle Figure 84 e 85 ne sono la prova.

La cella della terza prova, avendo raggiunto una temperatura superiore rispetto alle altre (Figura 78), presenta un'onda di pressione maggiore, come mostrato in Figura 85. Anche l'onda di pressione ottenuta per la cella della prima prova è abbastanza grande, ma bisogna considerare che la sua lettura dipende dalla sensibilità dello strumento.

I due andamenti di pressione mostrati in Figura 84 risultano comunque abbastanza simili con una differenza di 0,05 bar.

Stesso genere di esperimento è stato condotto da F. Bianchi et al. [33] su una cella differente, in particolare su una cella litio-ione-polimero di grande dimensione (40Ah). Queste ultime hanno uno schema diverso rispetto alle vecchie celle a ioni di litio. A differenza delle celle in litio-ione, che erano contenute in minuscoli contenitori rigidi in metallo cilindrici o prismatici (a nido d'ape), le attuali celle polimeriche hanno una struttura a fogli flessibili, spesso pieghevoli (laminato polimerico), e contengono ancora un solvente organico. La maggiore differenza tra le celle in polimero e le celle litio-ione in commercio è che nelle seconde, il contenitore rigido pressa reciprocamente gli elettrodi e il separatore, mentre in quelle a polimero questa pressione esterna non è richiesta perché i "fogli" di elettrodo e i "fogli" del separatore (dielettrico) sono laminati ciascuno sull'altro

È stato eseguito quindi un test di penetrazione di un chiodo che simula il cortocircuito interno alla cella e sono stati ricavati i dati di pressione, temperatura e tensione nel tempo, come mostrato in Figura 86:



Figura 86: Temperatura, tensione e pressione generata dallo sfiato della cella litio-ione-polimero rispetto al tempo [33].

Si noti in particolare come la pressione è aumentata bruscamente dopo la penetrazione fino a 3.5 bar. A questo punto si è sentito il coperchio a molla sollevarsi rilasciando la maggior parte della pressione e la valvola di scarico della pressione si è aperta. Si può notare che dopo questo improvviso evento di sfiato la pressione è scesa fino alla pressione della valvola di sicurezza di 1.5 bar.

È vero che la pressione raggiunta da quest'ultima cella risulta maggiore rispetto a quella raggiunta dalla cella 29E. Ciò è dovuto al fatto che la cella litio-ione-polimero presenta una dimensione e una capacità maggiore, ma l'andamento risulta comunque comparabile alle prove effettuate, in quanto a seguito del picco raggiunto si ha una stabilizzazione della pressione per entrambi i casi.

Anche B. Tevene et al. [21] hanno condotto uno studio finalizzato ad aumentare il livello di sicurezza delle batterie ricaricabili al litio per la propulsione navale, eseguendo il test di penetrazione del chiodo su tre celle collegate in parallelo come mostrato in Figura 87.



Figura 87: Temperature e pressione durante la prova di penetrazione del chiodo su una singola cella [21].

La temperatura misurata nel punto di penetrazione del chiodo presenta la dinamica più rapida, ma anche la temperatura del corpo della cella sembra essere un buon indicatore per rilevare con precisione e rapidità il fenomeno, raggiungendo valori massimi molto simili con un ritardo temporale dell'ordine di 15-20 secondi. D'altro canto, la temperatura sul terminale positivo sembra seguire lentamente la dinamica dell'evento, determinando così un ritardo inaccettabile nella rilevazione del fenomeno e, di conseguenza, nell'attivazione di eventuali contromisure. Oltre l'andamento delle varie temperature è stato anche qui rilevato l'andamento di pressione nel tempo che, come nei casi precedentemente esaminati, raggiunge il suo picco intorno a 2.5 bar e torna a stabilizzarsi a valle di esso, mostrando coerenza con i risultati ottenuti nelle sperimentazioni effettuate sulla cella 29E.

# 8. Conclusioni

Questo lavoro ha affrontato le preoccupazioni sulla sicurezza delle batterie agli ioni di litio (LIB) esaminando la letteratura disponibile. Sono state presentate informazioni fondamentali sulle batterie LIB e sono state studiate questioni relative ai rischi di incendio e alle possibili cause di fallimento, analizzando le conseguenze.

Successivamente sono state descritte le sperimentazioni condotte sottoponendo vari tipi di celle a diverse condizioni di abuso e di stress. Nello specifico, in prima battuta è stata eseguita una ciclazione galvanostatica su una cella prismatica Samsung BEV 50Ah in PHEV2, utilizzando un ciclatore multicanale ARBIN Instrument Testing System, modello BT-2000, attraverso cui è stato possibile visualizzare l'effetto della polarizzazione dovuto ai diversi cicli a cui era sottoposta la cella. Sono stati poi analizzati l'andamento della temperatura e della tensione nel tempo a diversi  $C_{rate}$  e i valori di capacità di carica e scarica della cella all'aumentare del numero di cicli per ogni  $C_{rate}$ .

In seguito, una cella cilindrica ICR18650-26H e un'altra INR18650-29E sono state sottoposte a diverse prove di NPCO (Nail Penetration & Crush Option): in questo modo, è stato possibile visualizzare le diverse prestazioni delle celle, all'interno di un ARC dotato di camera  $EV^+$ , a seguito del Nail penetration test. Si è potuto studiare l'andamento della temperatura e del tasso di temperatura nel tempo nelle diverse prove effettuate, così come la pressione e il tasso di pressione.

Le statistiche mostrano che la domanda di veicoli elettrici è aumentata fortemente negli ultimi anni e che questa tendenza continua. Utilizzare i LIB in sicurezza significa mantenere le celle entro una finestra di tensione e temperatura definita. Infatti, è proprio questo che si è cercato di osservare durante le sperimentazioni. Ma questi limiti possono essere superati in seguito a condizioni di crash o guasto e quindi danneggiare il LIB provocando il fenomeno della fuga termica, come è avvenuto per la cella INR18650-29E. I gas rilasciati in questo processo potrebbero rappresentare una minaccia.

I primi soccorritori e i gestori post-incidente devono essere consapevoli dei possibili rischi posti dai veicoli elettrici che contengono queste batterie e di come gestirli. È quindi importante che essi siano in grado di identificare facilmente i veicoli elettrici e la loro LIB; un compito che può essere impegnativo dati gli standard attuali. Solo in seguito è possibile valutare il rischio e seguire adeguate linee guida e procedure di lavoro.

Gli incidenti che coinvolgono veicoli elettrici continuano ad attirare una notevole attenzione da parte dei media. Non si può negare che i veicoli elettrici siano accompagnati da nuovi rischi, ma non ci sono prove che indichino che essi siano meno sicuri dei veicoli convenzionali. Le LIB automobilistiche sono anche intrinsecamente più sicure di quelle utilizzate per piccole applicazioni di consumo [1]. Ciò si ottiene grazie alla chimica, al design e al sistema di gestione della batteria (BMS). Però come accennato nei capitoli precedenti, Il BMS può aiutare a proteggere dal riscaldamento esterno e a prevenire la sovraccarica o la sovrascarica, ma non elimina la possibilità di ISC, che può essere causata da una serie di fattori, come un crush meccanico.

Ragion per cui per migliorare il rilevamento e il tempo di rilevamento, quest'ultimo potrebbe disporre di algoritmi migliori e più veloci. Un migliore rilevamento può essere ottenuto utilizzando un maggior numero di sensori e/o sensori più precisi. Ad esempio, disponendo di uno o più sensori di temperatura su ogni superficie della cella, adeguatamente posizionati per una risposta rapida all'aumento della temperatura della cella. È auspicabile un monitoraggio più rapido, ma sempre accurato, dei sensori, per limitare il tempo che intercorre tra l'evento e il rilevamento e l'azione di protezione, ad esempio per impedire che si verifichino sovratensioni/sottotensioni, in particolare nel caso di correnti elevate.

Una maggiore capacità di elaborazione dei dati e algoritmi migliori possono essere la chiave per individuare le celle anomale e rilevarle prima del guasto, ad esempio per individuare i cortocircuiti interni alle celle ad alto valore ohmico. Gli algoritmi e l'hardware possono essere utilizzati per effettuare misure di impedenza, ad esempio per monitorare l'invecchiamento e le celle anomale. Nel caso in cui venga identificata una cella "difettosa", questa potrebbe essere bypassata se le celle sono dotate di interruttori di circuito individuali. Tuttavia, questa soluzione è probabilmente lontana dall'essere commercialmente praticabile a livello di cella.

La sicurezza delle batterie agli ioni di litio è complessa ed è necessaria una prospettiva olistica. Gli aspetti della sicurezza differiscono in modo significativo tra le piccole batterie agli ioni di litio nei prodotti di consumo e i sistemi di batterie agli ioni di litio di grandi dimensioni utilizzati, ad esempio, nei veicoli elettrificati, nella rete elettrica e nelle navi in mare. I rischi e i meccanismi di guasto delle batterie agli ioni di litio non sono ancora ben conosciuti e alcune aree sono state studiate in misura molto limitata. Alcuni esempi di aree che necessitano di ulteriori studi in futuro sono la protezione dalla propagazione, gli effetti dell'invecchiamento sulla sicurezza, la lotta agli incendi, le emissioni di gas tossici e i rischi di esplosione di gas.

Finora le statistiche sui guasti sono limitate, in particolare per i grandi sistemi. A causa delle scarse conoscenze attuali, non è possibile effettuare una valutazione completa dei rischi. Inoltre, senza tali conoscenze, non è possibile studiare/sviluppare contromisure per gestire rischi potenzialmente gravi ma ancora sconosciuti. Con ulteriori studi in futuro, si potranno condurre adeguate valutazioni del rischio e sviluppare contromisure molto importanti per mitigare i rischi. Un incendio esterno che si propaghi alla batteria è un evento probabile contro il quale nessun meccanismo di sicurezza incorporato nella batteria può proteggersi. Dagli incendi delle batterie agli ioni di litio possono essere emesse quantità significative di fluoruro di idrogeno tossico. I gas possono essere rilasciati prima e senza che si verifichi una fuga termica. Se questi gas non vengono accesi istantaneamente, può verificarsi un'esplosione di gas se i gas si mescolano con l'aria in uno spazio confinato e successivamente si accendono, ad esempio per scintilla o autoaccensione (per contatto con una superficie calda).

Tuttavia, queste forme di guasto si verificheranno e diventeranno più comuni con l'aumento del numero di veicoli elettrici. La via da seguire è affrontare questa sfida attraverso misure e sistemi di sicurezza che riducano i rischi a livelli accettabili. Solo allora la società raggiungerà lo stesso livello di comfort per i veicoli elettrici come per i veicoli convenzionali.

# Bibliografia

[1] R. Bisschop, O. Willstrand, F. Amon, e M. Rosengren, «Fire Safety of LithiumIon Batteries in Road Vehicles», p. 107.

[2] R. Smit, J. Whitehead, e S. Washington, «Where Are We Heading With Electric Vehicles?».

[3] F. Larsson, P. Andersson, e B.-E. Mellander, «GAS AND FIRE RISKS WITH Li- ION BATTERIES IN ELECTRIFIED VEHICLES», p. 20.

[4] Lars Derek Mellert, «Eidgenössisches Departement für», p. 97, 2018.

[5] X. Wang, Q. Fang, H. Dai, Q. Chen, e X. Wei, «Investigation on Cell Performance and Inconsistency Evolution of Series and Parallel Lithium-Ion Battery Modules», *Energy Technol.*, vol. 9, fasc. 7, p. 2100072, lug. 2021, doi: 10.1002/ente.202100072.

[6] D. Montgomery, «Use of Calorimetry in Battery Safety», p. 58, set. 2021.

[7] © A&W Verlag AG / SVBA-ASETA-ASITA / AGVS/UPSA / uwa, «Materiali catodici delle batterie al litio».

[8] F. Larsson, «Lithium-ion Battery Safety -», p. 210.

[9] D. H. Doughty, «Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance», NREL/SR-5400-54404, 1055366, ott. 2012. doi: 10.2172/1055366.

[10] A. Lecocq, G. G. Eshetu, S. Grugeon, N. Martin, S. Laruelle, e G. Marlair, «Scenario-based prediction of Li-ion batteries fire-induced toxicity», *Journal of Power Sources*, vol. 316, pp. 197–206, giu. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.090.

[11] A. Lecocq, M. Bertana, B. Truchot, e G. Marlair, «Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle», p. 12.

[12] L. D. Mellert e U. Welte, «Risikominimierung von Elektrofahrzeugbränden in unterir- dischen Verkehrsinfrastrukturen», p. 102, 2020.

[13] J. Yu *et al.*, «Ocean Mining: A Fluidic Electrochemical Route for Lithium Extraction from Seawater», *ACS Materials Lett.*, vol. 2, fasc. 12, pp. 1662–1668, dic. 2020, doi: 10.1021/acsmaterialslett.0c00385.

[14] E. P. Andersson e B. Sundström, «Proceedings from 4th International Conference on Fires in Vehicles – FIVE 2016 October 5-6, 2015 Baltimore, USA», p. 270, 2016.

[15] B. Les Donohue, «The risks of Lithium ion electric vehicles and considerations for the parking industry.pdf», p. 5.

[16] O. Willstrand, R. Bisschop, P. Blomqvist, A. Temple, e J. Anderson, «Toxic Gases from Fire in Electric Vehicles», p. 240.

[17] X. Feng *et al.*, «Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database», *Applied Energy*, vol. 246, pp. 53–64, lug. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.04.009.

[18] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, e X. He, «Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review», *Energy Storage Materials*, vol. 10, pp. 246–267, gen. 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.

[19] P. Sun, R. Bisschop, H. Niu, e X. Huang, «A Review of Battery Fires in Electric Vehicles», *Fire Technol*, vol. 56, fasc. 4, pp. 1361–1410, lug. 2020, doi: 10.1007/s10694-019-00944-3.

[20] Q. Wang, B. Mao, S. I. Stoliarov, e J. Sun, «A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 73, pp. 95–131, lug. 2019, doi: 10.1016/j.pecs.2019.03.002.

[21] B. Tevene, G. Paoli, M. Marracci, e B. Tellini, «PROT-ONE: Better Batteries for Sustainable Marine Transportation», in *2018 IEEE 4th International Forum on Research and Technology for Society and Industry (RTSI)*, Palermo, set. 2018, pp. 1–5. doi: 10.1109/RTSI.2018.8548393.

[22] X. Feng *et al.*, «Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry», *Journal of Power Sources*, vol. 255, pp. 294–301, giu. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.005.

[23] Y. Cui e J. Liu, «Research progress of water mist fire extinguishing technology and its application in battery fires», *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 149, pp. 559–574, mag. 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.03.003.

[24] C. Zhao, J. Sun, e Q. Wang, «Thermal runaway hazards investigation on 18650 lithium-ion battery using extended volume accelerating rate calorimeter», *Journal of Energy Storage*, vol. 28, p. 101232, apr. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101232.

[25] B. Lei, W. Zhao, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde, e H. Seifert, «Experimental Analysis of Thermal Runaway in 18650 Cylindrical Li-Ion Cells Using an Accelerating Rate Calorimeter», *Batteries*, vol. 3, fasc. 4, p. 14, apr. 2017, doi: 10.3390/batteries3020014.

[26] J. Zhou *et al.*, «Critical perspective on smart thermally self-protective lithium batteries», *Materials Today*, p. S1369702122002243, set. 2022, doi: 10.1016/j.mattod.2022.08.015.

[27] W. Zhao, G. Luo, e C.-Y. Wang, «Modeling Internal Shorting Process in Large-Format Li-Ion Cells», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, fasc. 7, pp. A1352–A1364, 2015, doi: 10.1149/2.1031507jes.

[28] V. C. Fernicola, «TARATURA E STIMA DELL'INCERTEZZA NELLE MISURE DI TEMPERATURA ED UMIDITA'», p. 93.

[29] Samsung SDI Co., «Batteria prismatica Samsung BEV 50Ah in PHEV2».

[30] Samsung SDI Co., «Batteria cilindrica ICR18650-26H».

[31] Samsung SDI Co., «Batteria cilindrica INR18650-29E».

[32] Thermal hazard tecnology, *«The Accelerating Rate Calorimeter EV+-ARC»*.

[33] F. Bianchi e B. Tevene, «Measurements in abusive tests on lithium ion polymer cells», in *2015 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC) Proceedings*, Pisa, Italy, mag. 2015, pp. 1068–1071. doi: 10.1109/I2MTC.2015.7151419.