



**Politecnico
di Torino**

Corso di Laurea in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea di II livello

Sicurezza delle batterie di veicoli elettrici in condizioni critiche

Analisi dei materiali e prove sperimentali sulle celle, incidenti e
prospettive future

Relatore:

Davide Papurello

Candidato:

Luca Musso

A.A 2023 - 2024.

Luglio 2024

Argomenti

In questa Tesi di Laurea Magistrale si vogliono affrontare i seguenti aspetti:

- Confronti delle emissioni prodotte dai veicoli: elettrici BEV, fuel cell FCV, ibrido benzina PHEV, ibrido diesel PHEV, tradizionale diesel ICEV e tradizionale benzina ICEV.
- Aumento della domanda nei prossimi anni e disponibilità del litio.
- Stato dell'arte delle batterie: struttura della batteria, disposizione nei veicoli con aspetti di sicurezza, sistemi di gestione della batteria (BMS), tendenze future di progettazione delle celle e di nuove tecnologie.
- Cause di fallimento, sistemi di prevenzione della cella (componenti) e strategie di prevenzione come la riduzione dello stato di carica.
- Conseguenze di fallimento delle batterie: analisi del fenomeno di fuga termica, misure di reattività dei materiali, limiti di esplosioni, gas rilasciati ed analisi degli incidenti.
- Prove sperimentali per verificare il comportamento delle celle in condizioni di abuso tramite: prove di penetrazione a diverse temperature, prove di penetrazione nella cella a contatto con il cemento, prova di surriscaldamento, prova penetrazione su celle con SOH inferiore al 100%, prove di cortocircuito esterno.

Abstract

Il cambiamento climatico è sempre più evidente ed oltre agli accordi climatici tra i Paesi a livello Mondiale, l'Unione Europea ha deciso di accelerare la transizione energetica al fine di diminuire le immissioni di sostanze climalteranti nell'aria. Si è infatti posta l'obiettivo di raggiungere la neutralità climatica per il 2050 e di ottenerne una riduzione del 55% entro il 2030, come indicato nel Green Deal europeo. Uno dei settori su cui l'Europa sta lavorando è quello dei "trasporti" tramite i veicoli elettrici che offrono l'opportunità di essere ricaricati con energia proveniente da fonti rinnovabili e sostenibili che consentono di viaggiare con bassi valori di emissione di sostanze climalteranti. In questi anni, date le maggiori restrizioni sulle emissioni provenienti dai veicoli e gli incentivi economici Europei, si sta verificando un forte aumento del numero di veicoli elettrici sulle strade; risulterà dunque più probabile che si verifichino incidenti che li includano. La peculiarità principale della sicurezza dei veicoli elettrici è la batteria per via della sua elevata reattività, che, se sollecitata con: vibrazioni, deformazione, urti, calore durante una collisione, può provocare incendi ed esplosioni con rilasci di sostanze tossiche che mettono a rischio la sicurezza delle persone all'interno ed attorno al veicolo. Il seguente lavoro di tesi vuole approfondire e studiare questa tematica partendo da una revisione dello stato dell'arte sulle batterie: tecnologie attuali ed alternative, reattività di celle caratterizzate da differenti materiali, cause di fallimento, incendi e test di verifica per la sicurezza delle batterie. Nella seconda parte dell'elaborato di tesi sono state effettuate prove sperimentali (test di abuso) su celle agli ioni di litio con l'obiettivo di studiare i tre tipi di impatto che possono verificarsi su una batteria: meccanico, termico ed elettrico; per analizzarne le reazioni. Si è infatti simulato il comportamento di una cella sottoposta ad un impatto meccanico in diverse condizioni ambientali di temperatura, tramite prove di nail penetration. La stessa tipologia di test è stata estesa per lo studio di un incidente in un luogo confinato, ad esempio una galleria o un parcheggio coperto, valutando la risposta del cemento quando questo viene urtato da ripetute esplosioni di celle. Si è valutato anche l'effetto dell'impatto termico finalizzato ad osservare la risposta della batteria di un veicolo elettrico in un incendio tramite la prova di surriscaldamento della cella. Nei pacchi batteria possono verificarsi fenomeni di impatto elettrico come il cortocircuito esterno, specialmente con la maggiore diffusione di formati di celle che abbiano i due poli sullo stesso lato; per questa ragione si è studiata la risposta della cella sottoposta a tale fenomeno. Sulle strade ci sono diversi veicoli elettrici le cui batterie sono state utilizzate per percorrere numerosi chilometri, si è dunque infine valutata l'influenza dell'invecchiamento della cella (stato di salute) sul comportamento della stessa durante la fuga termica. I dati raccolti e le analisi effettuate potranno essere utili per approfondire il comportamento delle celle durante situazioni critiche come incidenti o incendi e migliorare

la gestione delle batterie in tali situazioni, con lo scopo di aumentare la sicurezza dei veicoli elettrici e dei loro passeggeri.

Nomenclatura

SOC - State of Charge (Stato di Carica)

SOH - State of Health (Stato di Salute)

DOD - Depth of Discharge (Profondità di Scarica)

BMS - Battery Management System (Sistema di Gestione della Batteria)

OCV - Open Circuit Voltage (Tensione a Circuito Aperto)

CCCV - Constant Current Constant Voltage (Corrente Costante Tensione Costante)

EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy (Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica)

C-rate - Charge/Discharge Rate (Tasso di Carica/Scarica)

Ah - Ampere-hour (Ampere ora)

Wh - Watt-hour (Watt ora)

Li-ion - Lithium-ion (Ioni di Litio)

V - Voltage (Tensione)

A - Current (Corrente)

P - Power (Potenza)

C - Coulomb (Coulomb)

Q - Capacity (Capacità)

IR - Internal Resistance (Resistenza Interna)

DCIR - Direct Current Internal Resistance (Resistenza Interna a Corrente Diretta)

ACIR - Alternating Current Internal Resistance (Resistenza Interna a Corrente Alternata)

ESR - Equivalent Series Resistance (Resistenza Serie Equivalente)

PEV - Plug-in Electric Vehicle (Veicolo Elettrico Plug-in)

HEV - Hybrid Electric Vehicle (Veicolo Elettrico Ibrido)

EV - Electric Vehicle (Veicolo Elettrico)

BOL - Beginning of Life (Inizio della Vita)

EOL - End of Life (Fine della Vita)

FCEV - Fuel Cell Electric Vehicle (Veicolo Elettrico a Celle a Combustibile)

PHEV - Plug-in Hybrid Electric Vehicle (Veicolo Ibrido Plug-in)

HPC - High Power Cell (Cella ad Alta Potenza)

LCO - Lithium Cobalt Oxide (Ossido di Litio Cobalto)

LTO - Lithium Titanate Oxide (Ossido di Titanato di Litio)

LFP - Lithium Iron Phosphate (Litio Ferro Fosfato)

NMC - Nickel Manganese Cobalt (Nichel Manganese Cobalto)

NCA - Nickel Cobalt Aluminum Oxide (Ossido di Nichel Cobalto Alluminio)

SEI - Solid Electrolyte Interphase (Interfaccia Elettrolita Solida)

MPPT - Maximum Power Point Tracking (Tracciamento del Punto di Massima Potenza)

CV - Constant Voltage (Tensione Costante)

PSOC - Partial State of Charge (Stato di Carica Parziale)

UPS - Uninterruptible Power Supply (Gruppo di Continuità)

RT - Room Temperature (Temperatura Ambiente)

ESS - Energy Storage System (Sistema di Accumulo di Energia)

ITR – Incremental Thermal Runaway (Corsa Termica Incrementale)

DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Differenziale a Scansione)

TMS - Thermal Management System (Sistema di Gestione Termica)

TR – Thermal runaway (Fuga termica)

CC - Short circuit (Cortocircuito)

ISC – Internal short circuit (Cortocircuito interno)

ESC – External short circuit (Cortocircuito esterno)

UEL – Upper explosive limit (Limite superiore di esplosività)

LEL – Lower explosive limit (Limite inferior di esplosività)

LFS – Laminar flame speed (Velocità laminare di fiamma)

TC – Thermocouple (Termocoppia)

ECT – Electrochemical-thermal models (Modelli termoelettrochimici)

CTP – Cell to parcel approach (Approccio da cella a pacco)

VCTP – Cell to pack volumetric ratio (Rapporto volumetrico cella-pacco)

GCTP – Ratio of the specific energy of the pack to the cell (Rapporto tra l'energia specifica del pacco e quella della cella)

Ulteriori acronimi utilizzati nella trattazione dello scritto saranno esplicitati nel testo.

SOMMARIO

Introduzione.....	9
1 Situazione attuale e prospettive future.....	10
1.1 Cambiamenti climatici e limiti di emissioni	10
1.2 Confronto tra veicoli tradizionali e veicoli elettrici	11
1.2.1 Consumo energetico dei veicoli.....	11
1.2.2 Impatto della produzione di energia elettrica.....	12
1.2.3 Emissioni provenienti dalle tipologie di veicoli.....	16
1.3 La diffusione delle batterie nei prossimi anni.....	17
2 Stato dell'arte delle batterie	19
2.1 Struttura della batteria.....	19
2.1.1 Composizione delle batterie.....	19
2.1.2 Componenti della cella elettrochimica.....	20
2.2 Batterie negli autoveicoli	22
2.2.1 Pacchi batteria agli ioni di litio, moduli e celle nel settore automotive	23
2.2.2 Autovetture con batterie agli ioni di litio	23
2.2.3 Veicoli pesanti con batterie agli ioni di litio	29
2.2.4 Standard per le batterie in ambito automobilistico	31
2.3 Sistema di gestione della batteria BMS	40
2.3.1 Identificazione del ISC della batteria.....	42
2.4 Litio: Domanda, disponibilita', mercato e sostenibilita'	44
2.4.1 domanda e disponibilita' del litio	44
2.4.2 Il mercato primario del litio e la criticita' dei trasporti mondiali	45
2.4.3 Sostenibilita' della produzione di litio	47
2.4.4 Valutazione dell'impronta di carbonio	49
2.5 Tendenze future nell'ambito delle batterie	51
2.5.1 Integrazione da cella a pacco	51
2.5.2 Stato solido	64
2.5.3 Tecnologie alternative.....	67
3 Sicurezza nelle batterie	70
3.1 Problemi di sicurezza delle LiB.....	70
3.1.1 Problemi di sicurezza.....	70
3.1.2 Fenomeno della fuga termica.....	71
3.1.3 Fuga termica in una cella di una batteria	72
3.2 Meccanismo di fallimento, mitigazione e protezione di una batteria LIB	73
3.2.1 Meccanismo di fallimento di una LiB.....	73
3.2.2 Gestione della sicurezza nelle batterie	78

3.3	Misure della reattività delle celle e dei singoli materiali	83
3.3.1.	Sicurezza delle celle valutata tramite ARC e DSC	83
3.3.2.	Stabilità termica delle celle durante la fuga termica	84
3.3.2	Misure di reattività dei singoli materiali della cella e la loro influenza sulla sicurezza	87
3.4	Influenza dello stato di carica (SOC) sulla sicurezza.....	93
3.5	Limiti di esplosione e sovrappressioni.....	96
3.5.1	Limiti di esplosione	97
3.5.2	Sovrappressione massima di esplosione	97
3.5.3	Velocità di fiamma laminare.....	98
3.6	Gas sviluppati dalle batterie in condizioni incidentali	99
3.6.1	Gas a diversi SOC.....	100
3.6.2	Gas analisi HF e POF3.....	100
3.7	Rischio di incendio per diversi stati di carica	102
3.8	Incendi di batterie in veicoli elettrici	103
3.8.1	Batterie dei veicoli elettrici ed il loro rischio di incendio	103
3.8.2	Rilasci di calore da incendi di veicoli elettrici	107
3.9	Verifiche di sicurezza sulle celle	110
3.9.1	. Test di abuso elettrico	110
3.9.2	Test di abuso meccanico	114
3.9.3	. Prove di abuso termico	117
3.9.4	Cortocircuito interno (ISC).....	118
4	Prove sperimentali	119
4.1	Materiali e metodi prova sperimentale.....	119
4.1.1	Strumenti.....	119
4.1.2	Celle LIB	121
4.2	Nail penetration a diverse temperature	123
4.2.1	Temperatura e rateo di temperatura	124
4.2.2	Profili di pressione e rateo di pressione	125
4.2.3	Gas analisi.....	126
4.2.4	Analisi campioni	128
4.3	Nail penetration a contatto con il cemento.....	129
4.3.1	Temperatura e rateo di temperatura	130
4.3.2	Profili di pressione e rateo di pressione	132
4.3.3	Gas analisi.....	133
4.3.4	Effetti delle esplosioni sulle celle e sui campioni di cemento.....	135
4.4	Surriscaldamento	137
4.4.1	Temperatura	137

4.4.2 Pressione	141
4.4.3 Effetto sulla cella	143
4.5 Test di abuso su celle invecchiate	143
4.5.1 Invecchiamento (ciclaggio).....	144
4.5.2 Nail penetration su celle invecchiate	147
4.5.3 Analisi sulle celle dopo le prove	151
4.6 Cortocircuito esterno.....	152
4.6.1 Analisi dei profili di temperatura	153
4.6.2 Analisi delle celle in seguito alla prova	156
Conclusioni.....	158
Appendice.....	160
A.1 Calcolo delle emissioni per i veicoli	160
A.1.1 Veicoli BEV	160
A.1.2 Veicoli FCV	160
A.1.3 Veicoli PHEV	161
Bibliografia.....	162

Negli ultimi anni si stanno constatando gli effetti dei cambiamenti climatici. La tematica è stata affrontata a livello mondiale identificando recentemente i combustibili fossili come la causa principale del cambiamento climatico, sono infatti stati decisi dei limiti e degli obiettivi sulle emissioni che le varie nazioni si impegnano a rispettare. L'Unione Europea ha deciso di accelerare la transizione energetica con obiettivi ambiziosi riportati nel Green Deal Europeo¹ dove vi è indicato il raggiungimento della neutralità climatica² per il 2050 e di ottenere una riduzione delle immissioni di sostanze climalteranti nell'aria del 55% entro il 2030. Uno dei settori su cui sta lavorando l'Europa è quello dei “trasporti” tramite i veicoli elettrici che, offrono l'opportunità di essere ricaricati con energia proveniente da fonti rinnovabili e sostenibili e consentono dunque di viaggiare con bassi valori di emissione di sostanze climalteranti. Proprio per questa ragione si sta verificando un forte aumento del numero di veicoli elettrici sulle strade e sarà quindi più probabile che si verificino incidenti che li includano. La peculiarità principale della sicurezza dei veicoli elettrici è la batteria per via della sua elevata reattività, che, se sollecitata con: vibrazioni, deformazione, urti, calore, può provocare incendi ed esplosioni con rilasci di sostanze tossiche che mettono a rischio la sicurezza delle persone all'interno ed attorno al veicolo. In questo studio si vuole approfondire tale tematica nella prima parte dell'elaborato con una revisione dello stato dell'arte sulle batterie: tecnologie attuali ed alternative verso chimiche delle batterie maggiormente stabili e sicure, reattività di celle caratterizzate da differenti materiali per valutare l'influenza della scelta di una chimica della batteria rispetto ad un'altra ed l'influenza dei singoli componenti: catodo, anodo, separatore ed elettrolita, analisi delle cause di fallimento di una batteria, degli incendi di veicoli ed il tasso di rilascio di calore proveniente dagli stessi ed i test di verifica della sicurezza delle batterie. Questi ultimi hanno lo scopo di sollecitare la batteria a tre diversi impatti: meccanico, termico ed elettrico, per verificare le reazioni delle celle. Nella seconda parte dell'elaborato sono state svolte, in laboratorio presso l'Energy Center Lab³ del Politecnico di Torino, delle prove sperimentali di abuso sulle celle LiB con catodo NMC, molto diffuse nel mercato automotive, per verificare il loro comportamento e rilevare l'innescò la fuga termica in determinate condizioni e sollecitazioni. Le prove effettuate ricoprono le tre tipologie di impatto, infatti nel caso meccanico, si è simulato un urto sulla cella per diverse condizioni ambientali di temperatura tramite la prova di “nail penetration”. La stessa tipologia di test è stata estesa per lo studio di un incidente in un luogo confinato, ad esempio una galleria o un parcheggio coperto, valutando la risposta del cemento quando questo viene urtato da ripetute esplosioni di celle. Si è valutato anche l'effetto dell'impatto termico finalizzato ad osservare la risposta della batteria di un veicolo elettrico in un incendio tramite la prova di surriscaldamento della cella. Nei pacchi batteria possono verificarsi fenomeni di impatto elettrico come il cortocircuito esterno, specialmente con la maggiore diffusione di formati di celle che abbiano i due poli sullo stesso lato; per questa ragione si è studiata la risposta della cella sottoposta a tale fenomeno. Sulle strade ci sono diversi veicoli elettrici le cui batterie sono state utilizzate per percorrere numerosi chilometri, si è dunque infine valutata l'influenza dell'invecchiamento della cella (stato di salute) sul comportamento della stessa durante la fuga termica. Per ogni sperimentazione sono state raccolte informazioni ed è stata svolta una analisi dei dati di: temperatura, pressione, i loro gradienti ed una gas analisi, finalizzata ad individuare comportamenti delle celle in situazioni di abuso, per approfondire la tematica della sicurezza delle batterie in condizioni critiche.

¹ Green Deal Europeo: Tabella di marcia affinché l'UE diventi neutrale per il 2050.

² Neutralità climatica: zero emissioni nette.

³ Energy Center Lab: Centro Interdipartimentale per l'Energia, che riunisce un gruppo multidisciplinare di ricercatori e docenti del Politecnico dedicato allo studio di tecnologie e sistemi integrati per la transizione ad una società più sostenibile verso l'uso dell'energia e l'ambiente

1 SITUAZIONE ATTUALE E PROSPETTIVE FUTURE

In questo periodo si è posta grande attenzione alla tematica delle emissioni di gas climalteranti. L'Europa sta adottando diverse strategie mirate alla riduzione delle emissioni in diversi settori, tra cui quello degli autoveicoli. In questo capitolo si vogliono approfondire gli aspetti riguardanti i cambiamenti climatici e i limiti di emissioni, si discute sull'effettiva convenienza nell'uso di veicoli alimentati da diverse motorizzazioni: elettriche, ibride, diesel e benzina. Per fare ciò sono stati analizzati i valori delle emissioni prodotte dagli impianti di produzione di energia elettrica, che risultano essere variabili in base al parco energetico delle singole nazioni; infatti, l'uso di un veicolo elettrico avrà un differente impatto in base a dove sarà utilizzato, dunque ricaricato. Si è valutata anche l'efficienza energetica delle singole motorizzazioni da cui è stato possibile determinare tramite un parametro comune di emissioni di CO₂ equivalenti per chilometro tra le diverse motorizzazioni. I risultati illustreranno che con un sistema di produzione energetico sostenibile si abbiano significativi vantaggi nell'uso di un veicolo elettrico rispetto ad uno a combustione interna. Si è inoltre approfondita la diffusione delle batterie nei prossimi anni valutando i profili di crescita della domanda legati all'aumento della diffusione di veicoli elettrici.

1.1 CAMBIAMENTI CLIMATICI E LIMITI DI EMISSIONI

Oggi giorno si sente sempre più parlare di cambiamenti climatici ed emissioni climalteranti, che causano degli effetti collaterali sul clima e sul meteo rendendolo sempre meno stabile ed imprevedibile, essi sono strettamente legati alla presenza di gas climalteranti nell'atmosfera. La sostanza climalterante principale è l'anidride carbonica (CO₂), che rientra nei gas serra, cioè gas che trattengono una parte considerevole della componente nell'infrarosso della radiazione solare che colpisce la Terra. L'effetto serra si verifica quando la radiazione infrarossa, viene riemessa dalla superficie terrestre e successivamente trattenuta dall'atmosfera per via della presenza dei gas serra, il fenomeno si può studiare con analisi spettroscopiche. Dal punto di vista storico, questo effetto ha permesso lo sviluppo della vita sul pianeta Terra, garantendo una temperatura indispensabile per la sopravvivenza umana. Le problematiche odierne sono invece legate ad un aumento eccessivo di queste sostanze in atmosfera, che comportano a sua volta un aumento troppo elevato delle temperature e l'annesso cambiamento climatico, di cui si possono riscontrare alcune conseguenze come: tempeste sempre più violente, uragani sempre più intensi, scioglimento dei ghiacciai, la scomparsa dei coralli delle barriere coralline e molti altri fenomeni da cui risulta evidente che le modalità attualmente utilizzate per contrastare i cambiamenti climatici non siano sufficientemente valide.

Per limitare quanto più possibile la propagazione di questi fenomeni legati al surriscaldamento globale e salvaguardare il clima del Pianeta, esistono delle Organizzazioni Mondiali che si occupano di monitorare i dati climatici e le emissioni di gas climalteranti. Queste Organizzazioni, di cui ne è un esempio l'ONU, si occupano anche di organizzare degli incontri tra le nazioni Mondiali al fine di cercare di coordinare l'emergenza Planetaria, in quanto richiede una collaborazione globale. Si tratta di eventi che vengono svolti periodicamente al fine di rivedere i piani indicanti la misura della riduzione delle proprie emissioni e se necessario rafforzarli [1].

Oltre agli accordi climatici tra i Paesi di tutto il Mondo, l'Unione Europea ha stabilito di dover accelerare la transizione energetica al fine di diminuire le immissioni di sostanze climalteranti nell'aria. Infatti si è posta l'obiettivo di raggiungere la neutralità climatica per il 2050 e di una riduzione del 55% entro il 2030, riportato nel Green Deal europeo [1]. Per rispettare questi limiti stringenti sulle emissioni si dovrà fare sempre più affidamento alle fonti rinnovabili con una progressiva diminuzione delle fonti fossili. Per via della variabilità di produzione energetica delle fonti rinnovabili sarà necessario l'uso di sistemi di stoccaggio e si vedrà dunque un aumento dell'utilizzo di batterie in tutti i settori. Le batterie offrono l'opportunità di usare l'energia sostenibile soprattutto nel settore automobilistico tramite i veicoli elettrici.

Osservando nello specifico il settore dei trasporti si prevede una riduzione del 90% delle emissioni dei gas serra entro il 2050 [2]. Sono stati fissati dei valori di emissione di grammi CO₂ equivalenti per chilometro riguardanti le autovetture dall'Unione Europea tramite il Regolamento (UE) 2019/631 [3], di cui vengono riportati i valori nella Tabella 1, da cui si notano i limiti sempre più stringenti nel tempo. Bisogna precisare che però le sostanze climalteranti sono numerose e con effetti anche peggiori della CO₂ di cui ne sono un esempio: il metano, il protossido di azoto, l'esfluoruro di sodio, i fluidi refrigeranti. Nell'argomentazione dei gas climalteranti solitamente viene fatto riferimento ai grammi di CO₂ equivalenti in quanto sostanza più diffusa, per fare ciò si utilizzano dei coefficienti di conversione: gli "indici Global Warming Potential" (GWP) [4].

Anno di inizio del limite	Valore emissione [gCO ₂ /Km]	Riduzione percentuale rispetto al 2021 [%]
2020	95	-
2025	93,6	1,5
2030	49,5	55
2035	0	100

Tabella 1, valori limiti di emissione per le autovetture Regolamento (UE) 2019/631 [3].

1.2 CONFRONTO TRA VEICOLI TRADIZIONALI E VEICOLI ELETTRICI

Le batterie forniscono l'opportunità di immagazzinare energia prodotta da fonti rinnovabili o a bassa emissione di CO₂, che offrono l'opportunità di impatto significativamente inferiore sull'ambiente rispetto ad un mezzo tradizionale a combustione interna. Quindi l'impatto sull'ambiente di un veicolo elettrico dipende in modo indiretto da come viene prodotta l'energia nel paese in cui il veicolo viene ricaricato. Ai fini di determinare le emissioni durante l'uso dei veicoli elettrici si è valutata: la loro efficienza energetica al paragrafo 1.2.1 per determinare il parametro uso energetico [kWh/km], al paragrafo 1.2.2 sono stati definiti i valori di inquinamento per la produzione di energia elettrica nei paesi europei [gCO₂ equivalente/kWh] ed infine si è definito l'impatto dell'uso del veicolo elettrico nei vari stati confrontandolo con altre tipologie di motorizzazioni.

1.2.1 CONSUMO ENERGETICO DEI VEICOLI

Uno studio di R. Smit ed i suoi collaboratori è stato riportato pubblicato uno studio "Where Are We Heading With Electric Vehicles?"[5], in cui sono stati analizzati i dati riguardanti la situazione attuale ed i possibili sbocchi futuri riguardanti il trasporto tramite elettrificazione. L'articolo scientifico ha constatato che i veicoli elettrici (EV) sono l'unico tipo di veicolo che rappresenta un salto tecnologico significativo in termini di miglioramento energetico nella mobilità. Forniscono una riduzione immediata e sostanziale del consumo di energia nel trasporto stradale; infatti, hanno un consumo energetico di circa 3 - 5 volte inferiore ai veicoli convenzionali. I veicoli a celle a combustibile hanno prestazioni solo leggermente migliori rispetto ai veicoli convenzionali. Si riporta l'efficienza energetica di veicoli alimentati a diverse fonti energetiche in Tabella 2 con le seguenti voci: perdita energetica, efficienza totale ed energia al chilometro [kWh/Km], per le diverse tipologie di alimentazione: ICEV sono i motori a combustione interna diesel e benzina, ICE sono i motori ibridi GPL e metano, PHVE auto con motore elettrico ricaricabile dall'esterno ed un motore termico, FCV motori a celle a combustibile, BEV sono veicoli con motori completamente elettrici.

Vehicle Technology	Energy Loss			WTW Efficiency	Energy use kWh/km
	WTT	TTW	WTW		
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 2, tipologie di veicoli ed rispettive: perdite di energia, efficienza e fattore di utilizzo energetico [5].

Le perdite sono state mostrate su un istogramma in figura 1 in cui si può riscontrare con maggiore chiarezza il distacco tra le diverse tipologie di veicoli.

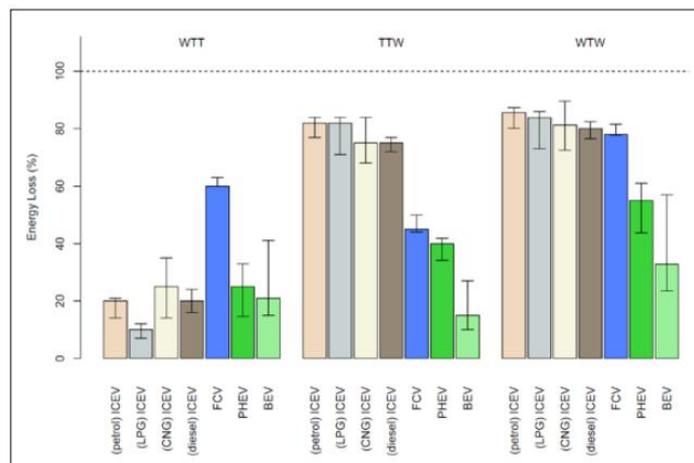


Figura 1, confronto delle 3 voci di perdita energetica dei differenti tipi di veicoli, di cui si riporta il valore tipico ed il suo range [5].

Si predilige l'uso delle unità di energia [kWh/Km] al posto delle unità di gas serra [CO_2 equivalente/Km] perché quest'ultima dipende dal mix energetico di combustibili nella nazione e dai processi utilizzati per produrre e distribuire carburanti/elettricità; quindi, non risulta essere un parametro generale di confronto tra le tipologie di veicoli. Infatti, il parametro che lega il termine unitario di energia alle emissioni sono i gCO_2 equivalente/kWh che per paesi in cui si fa grande uso di fonti non rinnovabili raggiungono valori elevati, come mostrato nel paragrafo 1.3. Di conseguenza le emissioni legate all'uso dei veicoli elettrici saranno superiori, rispetto a paesi con un mix energetico più sostenibile, proprio per questa ragione ai fini del raggiungimento degli obiettivi Europei è necessario osservare anche come venga prodotta dell'elettricità che alimenta i veicoli elettrici.

1.2.2 IMPATTO DELLA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

Ai fini di quantificare le emissioni provenienti dalla produzione di energia elettrica nei vari paesi in Europa, si riporta un estratto dello studio "Quantification of the carbon intensity of electricity produced and used in Europe" di "Nicolae Scarlat" [6]. Lo studio ha valutato le emissioni complete dietro alla produzione di energia elettrica: combustione, a monte della combustione e smaltimento degli impianti, per ottenere stime realistiche delle emissioni di gas serra derivanti dall'elettricità. La figura 2 fornisce i risultati dei calcoli della media delle emissioni di gas serra nell'UE27 per elettricità prodotta da combustibili fossili (combustibili solidi, petrolio e gas naturale) rispetto alle emissioni dell'elettricità a basse emissioni di carbonio (rinnovabili e nucleare). In figura 2 si osserva il contributo delle emissioni da energia fossile la cui quota a monte della combustione è bassa e la quota legata alla costruzione e smantellamento è trascurabile rispetto alla quota complessiva. La

situazione è significativamente differente per l'energia a basse emissioni di carbonio, la cui quota di emissione è dovuta principalmente alla costruzione e smantellamento dell'impianto, seppur si tratti di una quota contenuta. Alcune emissioni sono associate alle emissioni di combustibili a monte legate all'estrazione ed al trasporto come, ad esempio, il nucleare e biomassa. Quest'ultima è dominata dalle emissioni di combustibile a monte derivanti dalla coltivazione e dalla fornitura della biomassa materia prima, con qualche contributo minore derivante dalla combustione sotto forma di emissioni di metano o protossido di azoto. La figura 2 offre una chiara visione sui vantaggi delle fonti rinnovabili in termini di emissioni di gas serra (GHG), rispetto all'energia fossile anche considerando gli aspetti a monte della produzione. Le energie rinnovabili risultano dunque indispensabili per la riduzione di emissioni e di sostanze climalteranti nell'aria.

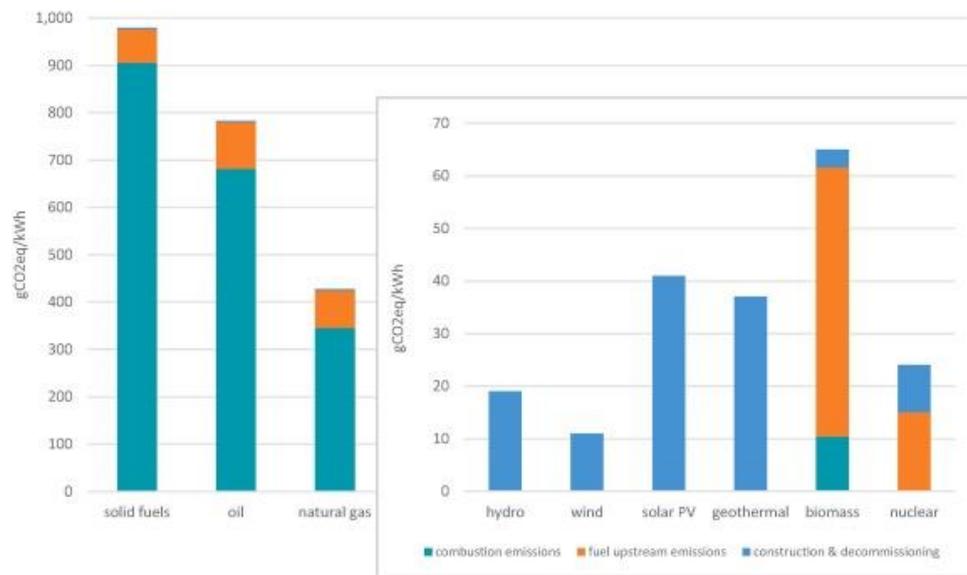


Figura 2, fattori di emissione di gas serra derivanti dalla costruzione e dallo smantellamento di impianti di produzione di energia elettrica [6].

Le stime dell'intensità di carbonio dell'energia elettrica mostrano che nel UE27, le emissioni legate alla produzione lorda di energia elettrica pari a 296 gCO₂eq/kWh di energia elettrica, di cui 251 gCO₂eq/kWh relativi a combustione del carburante, 36 gCO₂eq/kWh legati alla fornitura di carburante a monte e 9 gCO₂eq/kWh legati alla costruzione e smantellamento di impianti elettrici.

Le emissioni di carbonio lorde di produzione di energia elettrica nei diversi paesi europei nel 2019 vengono mostrate in figura 3, differenziate tra: emissioni di combustione, emissioni a monte della combustione e le emissioni derivanti dalla costruzione di impianti di generazione di energia elettrica. Nei vari paesi si evidenziano le differenze di utilizzo delle fonti di combustibile e l'efficienza di conversione in elettricità delle tipologie impiantistiche (solo elettrico o cogenerazione). Le emissioni a monte del carburante variano tra 7 e 122 gCO₂eq/kWh, a seconda del tipo di combustibile utilizzato (combustibili solidi fossili, petrolio, combustibili da biomassa, ecc.) e l'efficienza di conversione in elettricità. Invece le emissioni associate alla costruzione e lo smantellamento degli impianti elettrici sono significativamente inferiori rispetto a emissioni di combustione, i cui valori sono compresi tra 3 e 19 gCO₂eq/kWh, quota che può essere importante, soprattutto in paesi con un'ampia quota di elettricità da fonti rinnovabili e nucleare.

Le emissioni di carbonio associate alla produzione e all'uso di energia elettrica nell'UE27 (compresi quindi il consumo proprio di energia, le perdite di energia nelle reti di trasmissione e distribuzione e gli effetti del commercio dell'UE27 e paesi terzi) hanno raggiunto 334 gCO₂eq/kWh di elettricità in bassa tensione in 2019. La tabella 3 e la figura 3 presentano l'intensità di carbonio dell'elettricità prodotta e utilizzata nei paesi europei nel 2019 espressa in gCO₂eq/kWh. In tabella 3, si osservano differenze tra l'intensità del carbonio dell'elettricità

prodotta e utilizzata per via di scambi tra paesi, perdite di trasmissione e distribuzione, che hanno un contributo limitato.

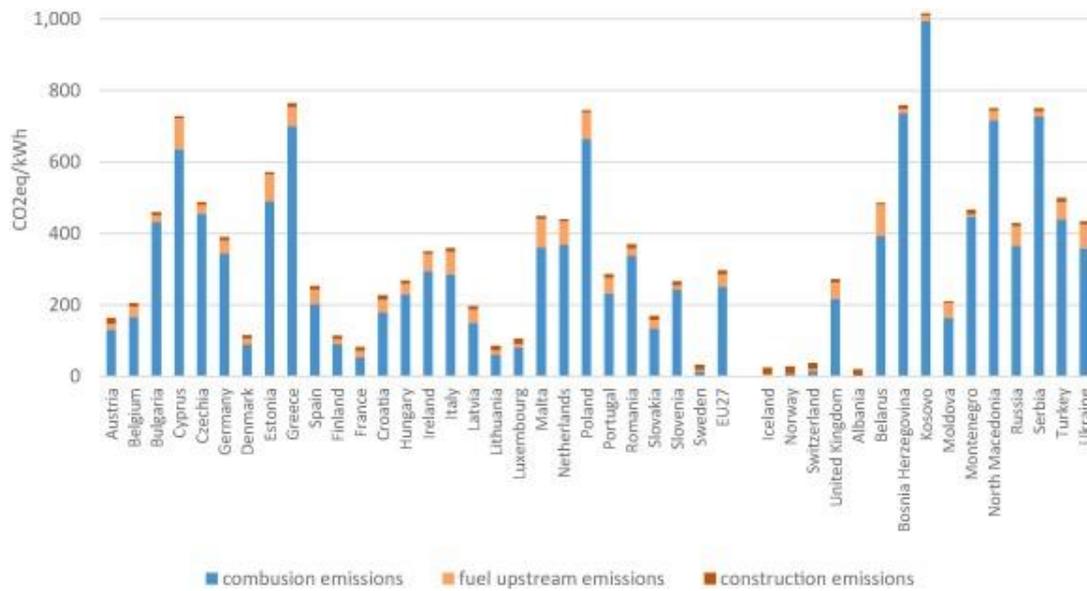


Figura 3, emissioni di carbonio derivanti dalla produzione lorda di elettricità nei paesi europei nel 2019 [6].

	CI gross electricity production (gCO _{2eq} /kWh)	CI net electricity production (gCO _{2eq} /kWh)	CI consumed electricity low voltage (gCO _{2eq} /kWh)
Austria	163	170	264
Belgium	205	213	230
Bulgaria	459	504	544
Cyprus	728	762	791
Czechia	487	529	564
Germany	390	410	422
Denmark	115	118	158
Estonia	571	659	472
Greece	765	785	780
Spain	253	262	279
Finland	114	119	141
France	82	86	98
Croatia	228	237	372
Hungary	268	286	338
Ireland	350	358	384
Italy	358	371	356
Latvia	197	212	325
Lithuania	86	91	321
Luxembourg	106	108	338
Malta	449	462	463
Netherlands	440	453	450
Poland	744	807	805
Portugal	286	292	324
Romania	370	400	464
Slovakia	169	182	346
Slovenia	265	281	307
Sweden	33	33	40
EU27	296	310	334
Iceland	25	25	26
Norway	28	28	31
Switzerland	37	40	78
United Kingdom	271	282	304
Albania	19	19	24
Bosnia Herzegovina	758	809	831
Kosovo	1,015	1,101	1,101
Moldova	210	252	488
Montenegro	466	484	663
North Macedonia	751	801	974
Serbia	750	816	900
Turkey	499	524	588
Ukraine	434	461	492
Belarus	485	485	516
Russia	428	455	489

Tabella 3, intensità di carbonio (CI) dell'elettricità prodotta e utilizzata nei paesi europei nel 2019 [6]

Le variazioni dell'intensità di carbonio nella produzione netta di energia elettrica nei paesi europei sono presentate nella figura 4, che mette a confronto i dati del 2019 con valori relativi delle stesse del 1990. Si

evidenzia la tendenza generale alla diminuzione delle emissioni, che risulta più evidente in alcuni paesi (come Danimarca, Malta, Grecia, Romania, Regno Unito, ecc.) rispetto ad altri in cui è rimasta presso che invariata (ad esempio Kosovo, Bosnia Erzegovina). In generale si osserva che i paesi dell'UE27, sono generalmente quelli che hanno registrato il più alto calo delle loro intensità di carbonio negli ultimi 30 anni, risultato delle politiche di sostegno alle rinnovabili adottate dall'UE. Significative variazioni nell'intensità di carbonio per la produzione di elettricità in diversi paesi, sono legati ai cambiamenti nel mix di combustibili utilizzati, ma possono essere legati anche a cambiamenti nell'efficienza dell'energia elettrica in cui la conversione ha avuto un ruolo importante.

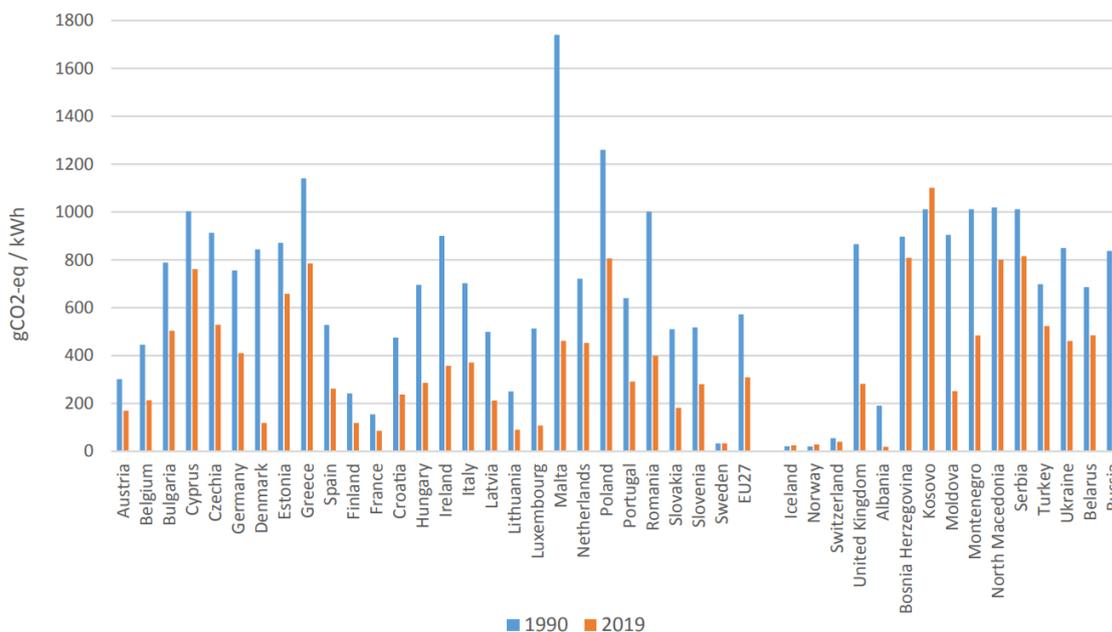


Figura 4, Emissioni di carbonio derivanti dalla produzione lorda di elettricità nei paesi europei nel 2019 [6].

In particolare, la figura 5 mostra l'evoluzione dell'intensità di carbonio associata alla produzione di energia elettrica nell'UE27, da cui si osserva una chiara traiettoria decrescente che dovrà continuare nei prossimi anni. È probabile che nei nuovi Green Deal si continuino a fare ulteriori pressioni in tutti i settori rilevanti, che accelererebbero la decarbonizzazione in corso dell'economia dell'UE ai fini di ridurre le emissioni di gas serra.

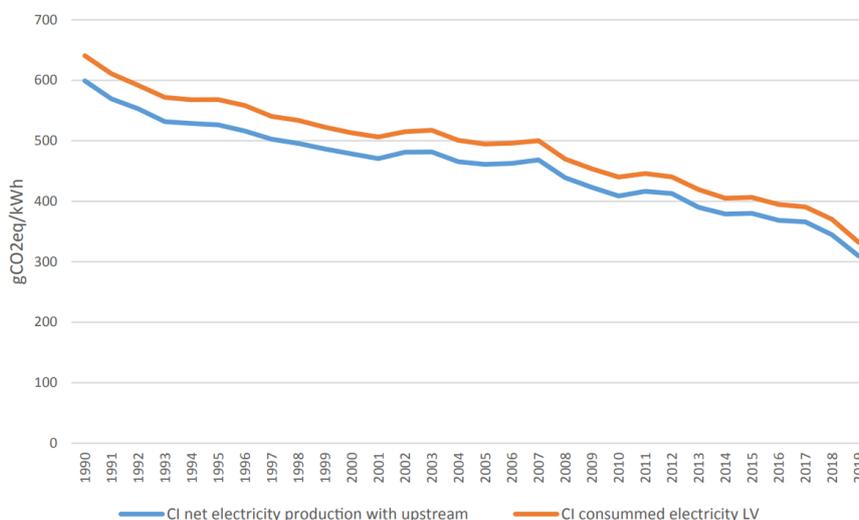


Figura 5, Evoluzione dell'intensità di carbonio dell'elettricità nell'UE27[6].

1.2.3 EMISSIONI PROVENIENTI DALLE TIPOLOGIE DI VEICOLI

Infine, dopo aver determinato la richiesta energetica per chilometro dei veicoli e le emissioni legate alla produzione di energia elettrica nei vari stati, è ora possibile determinare le emissioni prodotte dai veicoli elettrici durante il loro utilizzo e confrontarle con veicoli di diverse tipologie tramite il parametro di emissioni per chilometro.

I valori di emissioni di CO₂ dei veicoli Euro 5 e 6 Diesel e Benzina durante il loro uso sono stati determinati tramite uno studio di “Rosalind O'Driscoll” [7] di cui si riporta la tabella 4 contenente i valori in funzione della cilindrata del motore.

	[XS]	[S]	[M]	[L]	UK weighted average	Average % increase from manufacture's official estimates
CO ₂ [g km ⁻¹]						
Urban						
Gasoline	175.2 (sd. 23.3)	199.2 (sd. 25.2)	231.5 (sd.42.3)	340.9 (sd. 28.6)	210.5 (sd. 47)	61 (sd. 28)%
Diesel	-	141.9 (sd.11.6)	163.4 (sd. 21.6)	205.1 (sd. 55.1)	170.2 (sd. 34)	41 (sd. 18)%
Motorway						
Gasoline	140.6 (sd. 20.3)	154.3 (sd. 24.9)	174.4 (sd. 17.9)	213.0 (sd.6.0)	160.2 (sd. 29)	23 (sd. 17)%
Diesel	-	137.1 (sd. 19.8)	149.0 (sd. 18.9)	170.0 (sd. 36.4)	152.3 (sd. 22)	27 (sd. 15)%
Increase from diesel to gasoline						
Urban	-	40%	42%	66%	24%	
Motorway	-	13%	17%	25%	5%	

sd = standard deviation

Tabella 4, Valori medi di emissioni di gCO₂ per i veicoli al chilometro [7]

Sulla base dei dati si è scelto di usare la media ponderata del Regno Unito che secondo lo studio risulta essere di 210,5 gCO₂/Km per i veicoli benzina e 170,2 gCO₂/km per i diesel.

Il calcolo nel caso di veicoli EV in cui rientrano PHEV, FCV e BEV viene effettuato moltiplicando i valori in unità di energia delle tipologie di veicolo [kWh/Km] riportati in tabella 2 per il parametro di unità di gas serra [gCO_{2eq}/kWh] del paese analizzato i cui valori sono indicati in tabella 3. Per i veicoli PHEV si è supposto un funzionamento al 50% elettrico e 50% con motore a combustione. I calcoli espliciti, di cui sono riportati i risultati in tabella 5, sono riportati in appendice A.1, in modo tale che possano essere modificati all'occorrenza per differenti modalità di funzionamento dei veicoli, riferendosi in particolare ai mezzi PHEV. Sono state scelte alcune nazioni per effettuare confronti di impatti ambientali delle auto durante il loro uso: Polonia, Grecia, Germania, Italia, Francia, Svizzera, Norvegia.

Tipologia veicoli	Emissioni di gCO ₂ equivalenti/Km						
	Polonia	Grecia	Germania	Italia	Francia	Svizzera	Norvegia
ICEV benzina	210,5						
ICEV diesel	170,2						
PHEV diesel	197,80	194,30	144,18	134,94	98,82	96,02	89,44
PHEV benzina	217,95	214,45	164,33	155,09	118,97	116,17	109,59
FCV	700,35	678,6	367,14	309,72	85,26	67,86	26,97
BEV	225,40	218,40	118,16	99,68	27,44	21,84	8,68

Tabella 5, valori emissione di CO₂ dalle varie tipologie di veicoli riferiti usati nelle differenti nazioni.

I dati riportati in tabella 5 mostrano una importante differenza nelle emissioni legate all'uso delle auto elettriche BEV rispetto a quelle tradizionali ICEV. Osservando i casi estremi della tabella in Polonia è più conveniente l'uso di auto a combustibili fossili rispetto a quelle elettriche in termini di gCO₂ equivalenti per chilometro, mentre nel caso opposto della Norvegia vi è un'importante riduzione di impatto con le BEV, con

valori simili a quelli individuati dallo studio di “Patrick Plötz, Simon A. Funke” [8]. Si comprende dunque l’importanza di avere un sistema di produzione di energia elettrica sostenibile affinché il sistema di trasporti elettrico sia efficace. Inoltre i dati illustrati in tabella 5 mostrano in modo più evidente, rispetto alla tabella 2, il minor consumo energetico dei veicoli BEV rispetto a FCV.

I valori in tabella 5 rispecchiano le emissioni dei veicoli elettrici se ricaricati tramite la rete energetica nazionale. È tuttavia possibile ricaricare il proprio veicolo, in qualsiasi stato, tramite fonti sostenibili come, ad esempio, pannelli fotovoltaici di una abitazione avendo un minore impatto sull’ambiente.

1.3 LA DIFFUSIONE DELLE BATTERIE NEI PROSSIMI ANNI

Il report di settembre 2023 di “Alternative Battery Technologies Roadmap 2030+” mostra i dati della richiesta delle batterie LiB nei prossimi anni e si osserva una crescita significativa [9]. Si riporta un estratto del report da cui emerge che entro il 2030, la domanda globale di LIB potrebbe raggiungere più di 3 TWh all’anno come mostrato in Figura 6 [10]. La maggior parte dei rapporti tecnici e delle previsioni di mercato prevedono una domanda globale compresa tra 2 e 4 TWh nel 2030, raggiungendo fino a 6 TWh negli scenari massimi. Dopo il 2030, il mercato continuerà a crescere. A lungo termine, una domanda globale di batterie superiore a 10 TWh all’anno è considerata realistica [10].

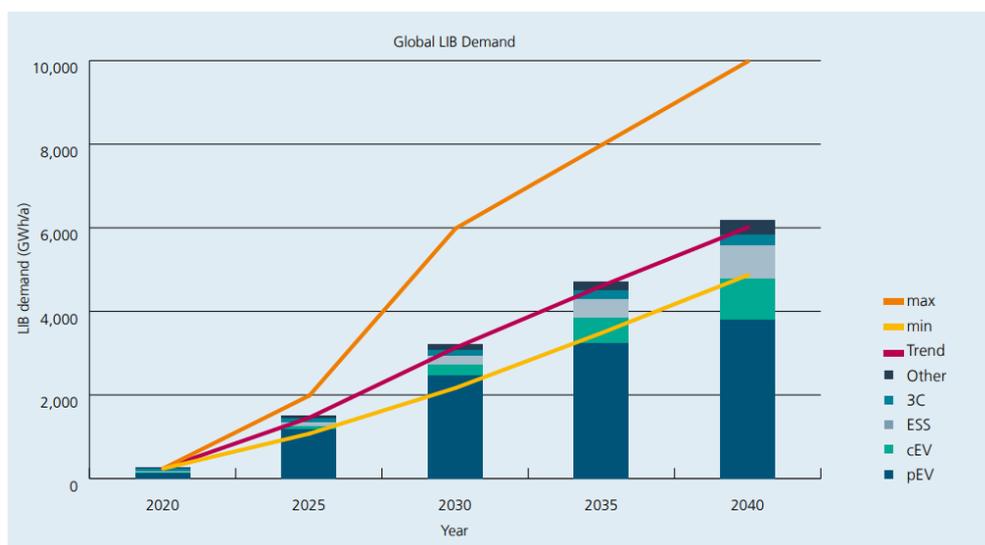


Figura 6, domanda di LIB tra il 2020 e il 2040 per segmento di mercato [9], [10]-

La domanda europea di celle LIB è stimata al 20-30% della richiesta globale. In Europa, la mobilità elettrica è un fonte della domanda di LIB, trainata, ad esempio, dagli elevati dati di vendita delle case automobilistiche tedesche e francesi.

Le autovetture elettrificate (EV), come i veicoli elettrici a batteria (BEV) o i veicoli elettrici ibridi plug-in (PHEV), rappresentano già oggi oltre il 70% della domanda LIB. La domanda globale di LIB per le auto elettriche è aumentata da 130 GWh nel 2020 a oltre 500 GWh nel 2022.

Dal report emerge che oltre alle auto elettriche, altre applicazioni LIB includono veicoli elettrici commerciali (cEV), accumulatori stazionari (stoccaggio di energia elettrica, ESS) e dispositivi portatili/indossabili per consumatori, informatica e comunicazioni (3C).

Proprio per la grande richiesta di LiB le capacità produttive dovranno cambiare in modo sostanziale. Secondo i primi calcoli, alla fine del 2022 è stata installata più di 1 TWh di capacità produttiva. La maggior parte degli stabilimenti si trova in Asia, soprattutto in Cina, Corea del Sud e Giappone. Le capacità annunciate per il futuro

suggeriscono installazioni di circa 4 TWh entro il 2025, in cui è previsto un aumento della produzione anche in Europa e Stati Uniti. Entro il 2030, la capacità di produzione potrebbe superare i 6,5 TWh, anche se diverse società hanno annunciato una capacità di produzione cumulativa prevista di oltre 12 TWh fino al 2030. Tuttavia, si prevede un consolidamento di questi annunci e delle parti interessate e queste capacità potrebbero essere realizzate solo ben oltre il 2030 [1]. È probabile che l'Europa svilupperà una capacità di produzione fino a 1,7 TWh entro il 2030. A causa di questa tendenza, le capacità dell'Europa rappresenteranno circa un terzo della produzione globale entro il 2030.

Proprio per la crescente diffusione ed utilizzo di batterie risulta sempre più probabile il coinvolgimento di batterie in incidenti; dunque, è necessario che queste siano efficaci e sicure. Infatti, questa tesi sperimentale si concentra sul simulare condizioni incidentali, ovvero condizioni anomale rispetto al tradizionale funzionamento delle batterie tramite test di abuso con lo scopo di analizzarne il comportamento termico ed elettrochimico in condizioni critiche.

2 STATO DELL'ARTE DELLE BATTERIE

Le batterie agli ioni di litio hanno rivoluzionato il modo di comunicare, muoversi, lavorare ed accumulare energia a partire dagli inizi degli anni Novanta. In questo capitolo si vuole inquadrare la situazione attuale delle batterie, verrà illustrato nello specifico la struttura in termini di composizione di un pacco batteria mostrando all'elemento elementare ovvero la cella di cui si presenteranno i singoli componenti necessari per il funzionamento. Le batterie negli ultimi anni hanno subito un importante aumento della domanda specialmente nel settore degli autoveicoli: sarà dunque approfondita la tematica dei pacchi batteria nelle autovetture e nei veicoli pesanti osservando il suo posizionamento nei veicoli attualmente in commercio. Per un corretto e sicuro funzionamento del pacco batteria all'interno di un veicolo vi è un dispositivo di sicurezza "BMS" che si occupa di monitorare: parametri per assicurarsi che la batteria non si degradi, una corretta interazione della batteria con i componenti del veicolo elettrico e monitoraggio della batteria per valutare la presenza di situazioni che possano compromettere la sicurezza eseguendo anche operazioni di esclusioni di celle o moduli che risultano essere danneggiate.

Dati gli aumenti della domanda delle batterie si approfondirà la tematica della disponibilità del litio, mercato attuale e criticità dei trasporti, sostenibilità della produzione ed una valutazione dell'impronta delle emissioni. Saranno illustrate anche le prospettive future del settore delle batterie discutendo del formato "blade battery" che sta emergendo negli ultimi anni, dello sviluppo dello stato solido e di tecnologie e chimiche alternative.

2.1 STRUTTURA DELLA BATTERIA

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. Esistono batterie "primarie" ovvero non ricaricabili e "secondarie" ricaricabili. Queste ultime sono quelle caratterizzanti i sistemi di accumulo nei dispositivi elettronici, nelle auto elettriche ed altre applicazioni che prevedono un uso della batteria sia in scarica che in carica. Ai fini di illustrare il funzionamento delle batterie litio-ione si approfondisce in questo paragrafo la disposizione delle batterie ed i componenti della cella elettrochimica.

2.1.1 COMPOSIZIONE DELLE BATTERIE

Una batteria è composta da una parte elementare che viene ripetuta diverse volte, che prende il nome di "cella elettrochimica". In base agli elementi che vengono utilizzati si hanno differenti proprietà delle batterie in termini di energia specifica, durata, sicurezza e costo di cui si approfondirà la trattazione nei prossimi paragrafi. Le celle vengono assemblate insieme formando dei moduli e dall'unione di più moduli si formano i pacchi batteria per le diverse applicazioni, come si può osservare in figura 7.

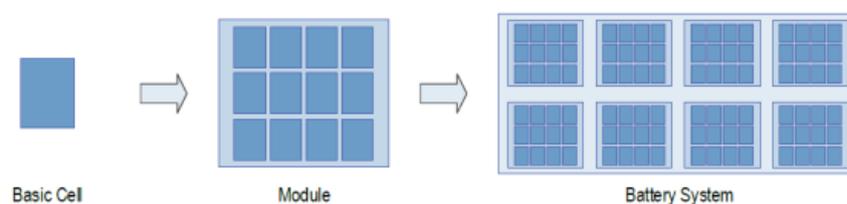


Figura 7, assemblaggio delle celle per la realizzazione delle batterie [11].

I moduli possono essere collegati in serie o parallelo in base alle esigenze. Il primo tipo aumenta la corrente erogabile, mentre il secondo la tensione, come mostrato in figura 8.

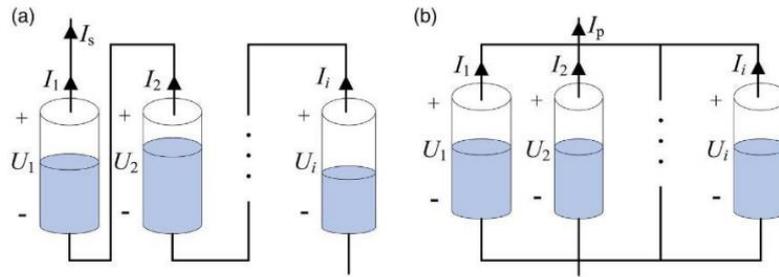


Figura 8, disposizione dei moduli in serie “a” ed in parallelo “b” [11]

Le batterie destinate all’azionamento elettrico vengono assemblate secondo le modalità sopra illustrate raggiungendo valori di tensione compresi tra 200 e 400 V e potenze dell’azionamento elettrico superiori a 20 kW, in base alle modalità di assemblaggio [11].

2.1.2 COMPONENTI DELLA CELLA ELETTROCHIMICA

La cella elettrochimica agli ioni di litio è caratterizzata da un “elettrodo” negativo e uno positivo, che hanno una differenza di potenziale e sono separati da un “separator”. Tra i poli di carica opposta si trova un “elettrolita” conduttivo (sostanza elettrolitica), che consente il libero movimento degli ioni di litio durante il processo di carica e scarica. L’elettrodo positivo, chiamato “catodo” è composto da un ossido di litio metallico (per cui sono possibili varie varianti chimiche come, ad esempio, NCM o NCA), mentre l’elettrodo negativo, chiamato “anodo”, è tipicamente costituito da grafite.

Quando la batteria viene azionata, gli elettroni vengono prelevati (richiamati) dai i conduttori nei materiali attivi⁴, il portatore di carica viene trasferito per reazione chimica a uno ione di litio, che viene infine diffuso nell’elettrolita e attraversa il separatore poroso arrivando all’altro elettrodo, qui viene immagazzinato nel reticolo cristallino dell’altro materiale attivo. I reticoli cristallini dei materiali attivi rimangono intatti, quindi il processo è reversibile ma non illimitato; infatti, la durata della batteria ha un numero limitato di cicli di carica. Quando la batteria è scarica, tutti gli ioni di litio vengono immagazzinati nell’ossido di metallo, ovvero si trovano nel catodo. Durante la carica gli ioni migrano dal catodo all’anodo, quindi vengono immagazzinati nella grafite. Nei paragrafi successivi si riporta un estratto dello studio di Binghe Liu [12] in cui vengono mostrati più nello specifico i componenti appena descritti riportandone caratteristiche.

2.1.2.1 ELETTRODI

L’anodo e il catodo sono i componenti fondamentali per determinare la densità di energia e l’intervallo di tensione della batteria. Questi sono solitamente composti da un substrato metallico e particelle di materiale attivo, come mostrato come figura 9.

⁴ Materiali attivi: in una cella di una batteria sono i materiali del catodo ed anodo ovvero i materiali che partecipano alla reazione di ossido riduzione.

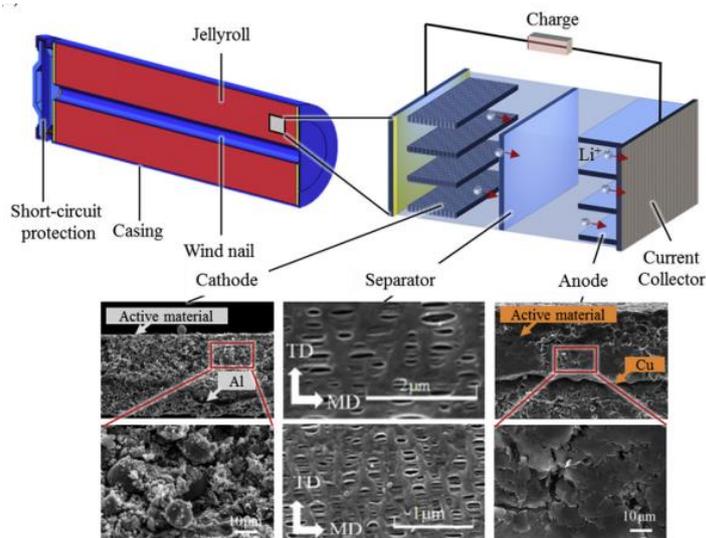


Figura 9, la struttura tipica e le caratteristiche elettrochimiche della batteria agli ioni di litio 18650: struttura interna tipica, inclusi involucri, anodo, catodo e separatore [12], [13], [14], [15].

Le ricerche [16], [17], [18] riassumono i materiali utilizzati per l'anodo e il catodo, illustrando la relazione quantitativa tra energia specifica e tensione mostrata in Figura 10. Considerando la densità di energia, la densità di potenza, la stabilità del ciclo, la sicurezza, i costi e la materia prima, troviamo che LiFePO_4 (LFP), LiMn_2O_4 (LMO), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}(1-x-y)\text{O}_2$ (NCM), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}(1-x-y)\text{O}_2$ (NCA), e LiCoO_2 (LCO) sono i catodi delle batterie prevalenti [19], [20], [21], le cui principali caratteristiche sono riassunte in Figura 11. Gli anodi ampiamente utilizzati nelle batterie commerciali grafite e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [22], [23]. Secondo Figura 10, Sn, compositi Si-C, Si e Li metallici hanno il potenziale per diventare gli anodi di prossima generazione per batterie ad alta densità di energia [24], [25], [26], [27] grazie all'elevata capacità teorica. Alcuni nanomateriali, come il grafene e i nanotubi di carbonio, possono essere utilizzati negli anodi che richiedono un'elevata conduttività elettrica [28].

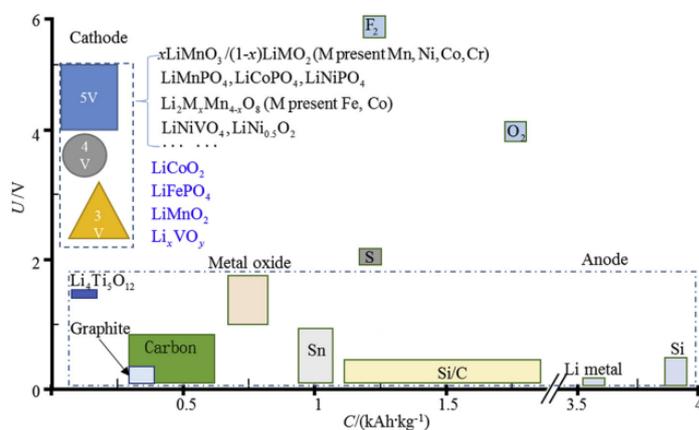


Figura 10, principali materiali di anodi e catodi e le loro caratteristiche, materiali presenti e futuri [12], [13], [16], [17].

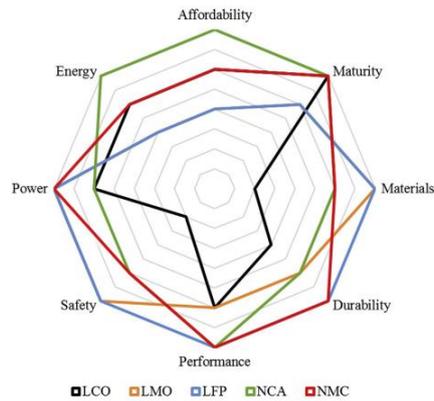


Figura 11, principali caratteristiche delle batterie commerciali agli ioni di litio [12], [19].

2.1.2.2 ELETTROLITA

Gli elettroliti, costituiti da sale e solvente, sono un componente importante delle batterie agli ioni di litio. I solventi più comuni sono il carbonato di propilene (PC) [29], carbonato di etilene (CE) [30], dimetilcarbonato (DMC) [31] e acetato di etile (EA) [32]. I sali più comuni utilizzati nel solvente sono LiPF_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 e LiClO_4 [33]. La selezione del materiale e il rapporto della soluzione svolgono un ruolo importante nelle prestazioni elettrochimiche delle batterie, comprese le prestazioni di sicurezza [34].

2.1.2.3 SEPARATORE

Il separatore viene utilizzato per impedire il possibile contatto dell'anodo e del catodo consentendo al tempo stesso il libero trasporto ionico e isolando il flusso elettronico. Essenzialmente, il separatore deve essere chimicamente ed elettrochimicamente stabile e meccanicamente resistente. Inoltre, deve avere porosità sufficiente per assorbire elettroliti liquidi per un'elevata conduttività ionica. In base alla struttura e alla composizione della membrana, la batteria può essere sostanzialmente divisa in tre gruppi:

- 1) Membrane polimeriche microporose [35]
- 2) "Non-woven fabric mats" [36]
- 3) Membrane composite inorganiche [37].

Tra queste categorie, le membrane polimeriche microporose sono le più utilizzate nelle batterie commerciali, tra cui polipropilene (PP), polietilene (PE), PP-PE e polietilene ad alta densità (HDPE) [38].

2.1.2.4 INVOLUCRO DELLA CELLA

L'involucro della cella/batteria è il componente in grado di resistere al carico meccanico esterno e sostenere l'integrità dell'ambiente di funzionamento elettrochimico. Acciaio, leghe di alluminio e pellicola di polietilene laminato con alluminio sono i materiali più comuni per l'involucro della batteria. Tra i tre materiali, l'acciaio ha le proprietà meccaniche più elevate ma è più incline a innescare un'esplosione, mentre la pellicola di polietilene laminato con alluminio è meno resistente [18]. Inoltre, l'involucro deve avere delle capacità di isolamento elettrico, che gli vengono conferite tramite una apposita vernice o pellicola.

2.2 BATTERIE NEGLI AUTOVEICOLI

Le batterie agli ioni di litio sono la soluzione di accumulo energetico più utilizzata nei veicoli elettrici. Si vogliono dunque approfondire gli aspetti legati alla progettazione dei pacchi batteria di grandi dimensioni e la loro disposizione negli autoveicoli tramite un estratto dello studio "Fire Safety of Lithium-Ion Batteries in Road Vehicles" di "Roeland Bisschop, Ola Willstrand, Francine Amon, Max Rosengre" [11] che verrà illustrato nei prossimi paragrafi.

2.2.1 PACCHI BATTERIA AGLI IONI DI LITIO, MODULI E CELLE NEL SETTORE AUTOMOTIVE

Quando si parla di LIB nel settore automobilistico è necessario comprendere diversi livelli distinti di componenti, mostrati nella Figura 12. Il livello più elementare di una batteria è la cella agli ioni di litio, come si era discusso nel paragrafo 2.1, ed in base alle capacità d'accumulo energetiche richieste, le celle possono essere disposte in serie e parallelo. Le celle LIB per applicazioni automobilistiche sono normalmente collegate tra loro, in serie e/o parallelo, per formare un modulo. Il numero di celle per modulo varia, ma generalmente ammonta a meno di 60 V per modulo. Tensioni superiori a 30 V in corrente alternata o 60 V in corrente continua sono considerate dannose per l'uomo e definite tensioni elevate nell'industria automobilistica [39], dunque risulta importante per la sicurezza limitare la tensione dei moduli batteria. Infine, i moduli batteria vengono collegati per formare pacchi batteria per soddisfare l'energia e la potenza necessarie. Talvolta diversi pacchi batteria sono accoppiati insieme per creare l'intero sistema di batterie, in questo modo si possono raggiungere capacità per applicazioni come autovetture, veicoli pesanti e navi elettriche; rispettivamente dell'ordine di circa 10-100, 10-400 e 500-4000 kWh.

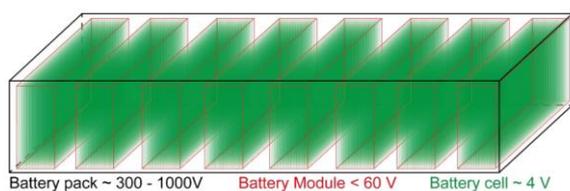


Figura 12, Layout di un pacco batteria [39].

2.2.2 AUTOVETTURE CON BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

L'obiettivo generale nella progettazione dei veicoli elettrici è ottenere il pacco batterie più grande possibile mantenendo un livello di sicurezza adeguato. Molte celle della batteria devono essere integrate nel veicolo elettrico per ottenere la potenza e l'energia necessarie. Un approccio comune consiste nell'installare il pacco batteria all'interno di compartimenti rigidi e rinforzati o in aree meno inclini a essere colpiti in condizioni di incidente [40], [41], che vengono mostrati in Figura 13. In quest'ultima si osserva la “zona sicura” di un'autovettura, che si trova normalmente al centro del telaio compresa tra il passo del veicolo, di cui si riportano le due viste: superiore e laterale. Con l'integrazione del pacco LIB in quest'area, i produttori automobilistici mirano a eliminare la possibilità che la batteria venga danneggiata da condizioni di incidente o impatto. Si riporta nella figura 13 (b) un esempio di posizionamento dei pacchi batteria nella Nissan Leaf.

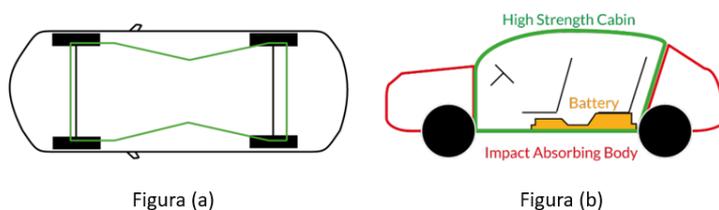


Figura 13, a) zona sicura vista superiore, b) zona sicura vista laterale e layout di posizionamento delle batterie per la Nissan Leaf [11].

Le autovetture hanno tre configurazioni principali di posizionamento della batteria disposte nella “zona sicura”: pavimento, T e posteriore. Le più comuni sono le configurazioni “pavimento” e “T” [42] in cui la batteria è situata in un'area quadrata o rettangolare o disposta a forma di la lettera “T” come mostrato nella Figura 14.a,b. Nella terza opzione il pacco batteria si trova nella parte posteriore del veicolo (Figura 14.c).

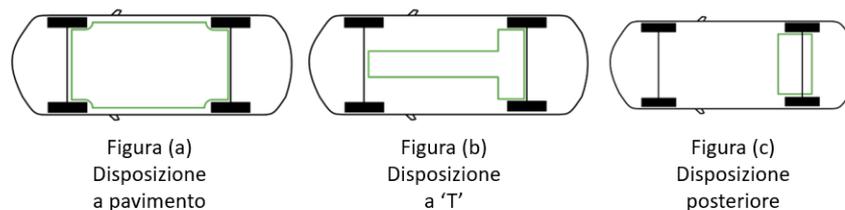


Figura 14, layout dei pacchi batterie in un'auto: a) "pavimento", b) "T", c) "posteriore" [11]

Nella seguente tabella 6, vengono riportate le configurazioni e le chimiche delle batterie scelte dai produttori di autovetture. Le caratteristiche chimiche delle batterie forniscono un equilibrio tra capacità di stoccaggio, densità energetica e sicurezza. Dalla tabella 6 si può osservare che molte batterie dei veicoli riportati usino catodi miscelati.

Passenger cars: BEV	Battery Pack		Battery Cell	
	Energy Cap. [kWh]	Configuration	Type	Chemistry [Anode/Cathode]
Nissan Leaf (2015)	30	Floor	Pouch	C/LMO-NCA
Renault Zoe (2017)	41	Floor	Pouch	C/NMC
Volkswagen e-Golf (2016)	36	Floor / T-shape	Prismatic	C/LMO-NCA-NMC
BMW i3 (2017)	33	Floor	Prismatic	C/LMO-NCA-NMC
Tesla Model S (2012)	60-100	Skateboard	Cylindrical	C/NCA
Mitsubishi Outlander (2015)	12	Floor	Prismatic	C/LFP
Volkswagen Passat GTE (2015)	9.9	Rear	Prismatic	-/-
Volvo XC60 (2017)	10.4	Linear	Pouch	NMC
Volkswagen Golf GTE (2015)	8.7	Rear	Prismatic	C/LMO-NCA-NMC
Kia Niro (2017)	1.56	Rear	Pouch	-/-
Chevrolet Volt (2016)	18.4	T-shape	Pouch	C/LMO-NMC

Tabella 6, diverse configurazioni del pacco LIB per autovetture BEV e PHEV [11], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55], [56], [57]

Nei successivi paragrafi verranno presentate più nello specifico le 3 tipologie di disposizione dei pacchi batteria.

2.2.2.1 DISPOSIZIONE A PAVIMENTO

Il tipo "pavimento" utilizza tutto lo spazio disponibile nella "zona sicura". L'intero pacco batteria è situato sotto l'abitacolo, ciò fornisce più spazio interno per passeggeri e bagagli e consente allo stesso tempo un elevato accumulo di energia. Uno degli svantaggi di questa disposizione è la minore altezza da terra, dunque si ha una maggiore esposizione ad urti [41]. In tabella 7 è riportata una panoramica di diversi veicoli elettrici con questa tipologia di configurazione.

Nissan Leaf , tipo EV: BEV

Nelle figure successive vengono mostrati il pacco batteria “a pavimento” della Nissan Leaf, che utilizza un modello “celle pouch”⁵. La disposizione varia nella sua forma poiché più celle della batteria sono posizionate sotto i sedili anteriori e posteriori. Le celle infatti sono principalmente orientate in maniera orizzontale nelle sezioni più sottili del pacco, mentre sotto i sedili salgono orientate verticalmente in quanto si ha un maggiore spazio [58], [59].



Figura 15.a, disposizione del pacco batteria della Nissan Leaf



Figura 39.b, pacco batteria della Nissan Leaf.

Tesla Modello S, Tipo EV: BEV

La configurazione adottata da Tesla è particolarmente piatta rispetto ad altri modelli di veicoli. Tesla definisce la propria soluzione un pacco batteria “skateboard”. Questo pacco sottile garantisce il massimo spazio interno disponibile [60].

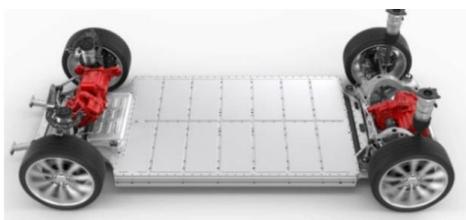


Figura 16, Tesla model s.

Renault Zoe, EV Tipo: BEV

Le Figure 17.a,b mostrano il pacco batteria della Renault Zoe. Questo pacco si trova sotto il pavimento dell'abitacolo. La capacità totale di questo pacco è di 41 kWh con un peso di 300 kg, circa il 20% del peso totale del veicolo [43], [61].

⁵ Batterie Pouch: Le celle a sacchetto sono un tipo di batteria agli ioni di litio caratterizzata da un design flessibile e piatto a forma di sacchetto. Sono infatti costruite utilizzando una struttura laminata flessibile e multistrato costituita da un anodo, un catodo e un separatore. Uno dei principali vantaggi è il loro design compatto e leggero, che le rende ideali per l'uso in dispositivi elettronici portatili e veicoli elettrici oltre alla maggiore flessibilità che si può avere in progettazione adattandosi a forme e dimensioni irregolari. Hanno una densità energetica maggiore rispetto ad altri tipi di batterie, il che significa che possono immagazzinare più energia per unità di volume o peso.



Figura 17.a, layout batterie Renault Zoe



Figura 17.b, pacco batterie Renault Zoe

BMW i3, EV Tipo BEV/PHEV

La soluzione “a pavimento” per la BMW i3 è mostrata nelle figure seguenti. Sono disponibili diverse versioni, PHEV (o REEV). In questo modello il serbatoio è posizionato davanti al pacco batteria nella zona anteriore del veicolo, indicato dalla freccia rossa nella Figura 18.b [62], [63].



Figura 18.a, layout batterie BMW i3

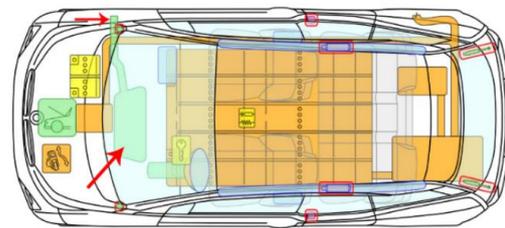


Figura 18.b, layout posizionamento serbatoio e pacchi batterie

Tabella 7, confronto tra le scelte di layout delle batterie tra i veicoli commerciali con disposizione a pavimento [11]

2.2.2.2 DISPOSIZIONE A T

La soluzione a “T” dispone i moduli batteria a forma di T all’interno della zona sicura, come illustrato nella Figura 14.b. Questa configurazione consente una maggiore distanza tra il suolo e il pacco batteria, però questo comporta una riduzione dell’area nell’abitacolo destinata ai passeggeri. La disposizione in questa modalità garantisce la protezione del pacco batteria dalle collisioni frontali e laterali [41], [64]. Nella Tabella 8 sono riportati diversi veicoli elettrici con forma a T o configurazioni simili.

Volkswagen e-Golf, EV Tipo: BEV

La Volkswagen ha adottato una forma a T combinata allo spazio sotto i sedili e il pavimento per la batteria della + e-Golf. Questo pacco ha una capacità energetica di 24,2 kWh, è mostrato nelle Figure 19.a,b. Il peso di queste batterie costituisce il 20% del peso totale del veicolo [44], [65].



Figura 19.a, Layout batterie Volkswagen e-Golf



Figura 19.b, Pacco batterie Volkswagen e-Golf.

Chevrolet Volt / Opel Ampere, EV Tipo: PHEV

La disposizione a “T” delle batterie della Chevrolet Volt (Opel Ampere nell’UE) può essere vista nella Figura 20.a,b. Il pacco batteria stesso è costituito da celle pouch disposte verticalmente [45], [66], [67].



Figura 20.a, layout batterie Chevrolet Volt



Figura 20.b, pacco batterie Chevrolet Volt

Volvo XC60, EV Tipo: PHEV

Il pacco batteria della Volvo XC60 PHEV è una variante della soluzione “T”. In questo caso una parte della “T” è costituita dal pacco batteria, l'altra dal serbatoio del carburante [68].



Figura 21, layout batterie Volvo XC60

Mitsubishi Outlander, Tipo EV: PHEV

La configurazione utilizzata nel Mitsubishi Outlander, mostrata nella seguente figura, segue quella della Volvo XC60. Il suo design è lineare/rettangolare, ma segue lo stesso principio del modello a “T” ed è composta dal pacco batteria e dal serbatoio del carburante messi insieme [69].



Figura 22, layout batterie Mitsubishi Outlander.

Tabella 8, confronto tra le scelte di layout delle batterie tra i veicoli commerciali con disposizione a “T” [11].

2.2.2.3 DISPOSIZIONE POSTERIORE (REAR)

La disposizione posteriore sfrutta lo spazio disponibile tra le ruote posteriori del veicolo. Tipicamente, questa configurazione si trova nei veicoli di piccole dimensioni o ibridi, poiché richiedono una minore capacità di stoccaggio. Per aumentare l'energia disponibile, dunque aggiungere dei moduli, alcuni veicoli elettrici sfruttano lo spazio posteriore del veicolo. Viene riportata in tabella 9 una raccolta di veicoli elettrici commerciali che seguono questa configurazione.

Chevrolet Spark, Tipo EV: BEV	
In questo modello il pacco batteria è posizionato attorno all'asse posteriore, come mostrato nella Figura 14.c. I moduli sono posizionati due sotto l'area dei sedili posteriori e due sotto la parte posteriore del bagagliaio dell'auto Figura 23.b [70], [71].	
Figura 23.a, layout batterie Chevrolet Spark.	
Figura 23.b, pacco batterie Chevrolet Spark.	
Mitsubishi Colt EV, Tipo EV: BEV	
Il pacco batteria per questo veicolo è indicato dalla freccia nella Figura 24. È posizionato davanti all'asse posteriore [72].	
Figura 24, layout Mitsubishi Colt EV	
Volkswagen Passat, EV Tipo: PHEV	Kia Niro, tipo EV PHEV

I due veicoli sono caratterizzati da un pacco batterie che si espande sulla larghezza più che la lunghezza e viene montato tra le ruote. Dietro ad esso viene posizionato in entrambi i veicoli il serbatoio di carburante [46], [73].



Figura 25, layout batterie Volkswagen Passat



Figura 26, layout batterie Kia Niro PHEV

Tabella 9, confronto tra le scelte di layout delle batterie tra i veicoli commerciali con disposizione a “posteriore” [11].

2.2.3 VEICOLI PESANTI CON BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

L’elettrificazione riguarda anche i veicoli pesanti come autobus e autocarri. In questo paragrafo viene presentata la disposizione delle batterie e le protezioni presenti per evitarne il danneggiamento in caso di incidenti.

2.2.3.1 AUTOBUS

Gli autobus non seguono necessariamente le configurazioni presentate per le autovetture dati i diversi spazi. Invece di integrare il pacco batterie sotto il veicolo, possono essere adottate diverse varietà di posizioni, come mostrato in figura 27.

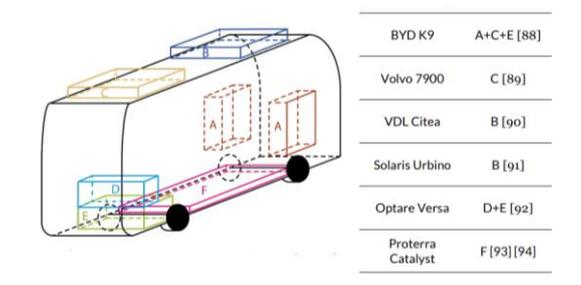


Figura 27, Posizione dei pacchi batteria sugli autobus e posizioni nei modelli commerciali [11], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [80]

I produttori di autobus come Volvo Bus, Solaris, BYD e VDL scelgono di posizionare il pacco batteria nella parte superiore dei loro veicoli, come mostrato nella figura 27. Questa soluzione risulta particolarmente efficace in quanto richiede meno modifiche da apportare agli autobus esistenti, così permettendo eventuali riqualificazioni, inoltre facilita il movimento dei passeggeri e ottimizza lo spazio dell'occupante. Un altro vantaggio di questo posizionamento è il raffreddamento delle batterie che sono più facilmente esposte all'aria che le raffredda quando il veicolo è in movimento. Ci sono però degli svantaggi nella scelta di questa configurazione, di cui il primo è legato alla difficoltà di ottenere un baricentro basso per via dei pacchi pesanti disposti sulla parte superiore del tetto a cui si dovrà aggiungere un'ulteriore componente di protezione del pacco batteria da detriti ed umidità. Un'altra possibile disposizione è quella del pacco batteria sotto lo spazio passeggeri. Ne è un esempio il modello “Catalyst Proterra” il cui pacco batterie si trova sotto il pavimento dell'autobus (disposizione F nella figura 27), grazie a cui si possono raggiungere capacità energetiche fino a 660 kWh [81]. Una ulteriore soluzione è quella di disporre il pacco batteria nella parte posteriore del veicolo, rappresentato in figura 27 negli spazi “D” ed “E”, come nel modello “Optare Versa” la cui installazione del pacco è più semplice rispetto alla disposizione sul tetto. Infine, possono essere anche adottate diverse posizioni inserendo più pacchi batteria sullo stesso veicolo, soluzione utilizzata dagli autobus elettrici cinesi come il

BYD K9, in commercio in Europa dal 2013. Essendo dotato di un gran numero di batterie si raggiungono elevate capacità energetiche sufficienti per il funzionamento dell'intera giornata. Gli autobus Volvo, VDL e Solaris hanno optato per inserire uno stoccaggio con capacità inferiori a quella del BYD K9 e Proterra Catalyst, infatti per il loro utilizzo fanno affidamento a soste e fermate del bus per ricariche. Questa scelta è legata principalmente al minor peso trasportato dal veicolo, che consente una costruzione più leggera e una maggiore efficienza energetica durante il trasporto.

In Tabella 10 sono elencate le tipologie e disposizioni di batterie utilizzate negli autobus commerciali, da cui si osserva che le sostanze chimiche LFP sono molto diffuse. Le batterie di questa sostanza chimica hanno una capacità energetica inferiore rispetto ad altre sostanze come la NMC, che è comune per le autovetture elettriche. Questa differenza è dovuta al maggiore spazio disponibile sugli autobus; quindi, la capacità energetica non risulta essere l'obiettivo primario. Il vantaggio nell'uso delle celle LFP è che sono dotate di una chimica della batteria più stabile rispetto alle NMC e non richiedono alcuni materiali critici come nichel e cobalto.

Buses: BEV or PHEV	Battery Pack		Battery Cell	
	Energy Capacity [kWh]	Configuration	Type	Anode/Cathode
Volvo 7900	76 150 - 250	Roof (rear)	-	-/LFP
BYD K9	216-345	Roof (rear) + rear and front	Prismatic	-/LFP
Solaris Urbino	80-240	Roof (front)	Pouch	LTO/-
VDL Citea	60-250	Roof (front)	Prismatic	LTO/-
			or Pouch	or -/LFP
Optare Versa	92-138	Rear	Cylindrical	-/Lithium Iron Magnesium Phosphate
Proterra Catalyst	94 -440 (35 ft.) 94 -660 (40 ft.)	Floor	-	-

Tabella 10, Caratteristiche di modelli di autobus elettrici attualmente operanti in Europa [105], [106], [107], [109], [110], [112], [113], [114], [115], [116].

2.2.3.2 AUTOCARRI PESANTI

Ad oggi non ci sono ancora molti autocarri pesanti con batterie agli ioni di litio sul mercato. Pertanto, i dati disponibili su come sono integrati i pacchi batteria agli ioni di litio, sono limitati. Nella tabella 11 è riportato un elenco dei veicoli maggiormente diffusi.

Heavy Trucks: BEV or PHEV	Battery Pack	
	Energy Capacity [kWh]	Configuration
Scania L 320 6x2	18.4 (limited to 7.4)	Behind front wheel axle, left side of the vehicle.
DAF LF Electric	Up to 222	-
DAF CF Electric	170	Behind front wheel axle, both sides of the vehicle
DAF CF Hybrid	85	Behind front wheel axle, left side of the vehicle.
Volvo FL Electric	100 - 300	-
Volvo FE Electric	200 - 300	-
Mack LR Electric	Unknown	-
Volvo Vera	300	-

Tabella 11, Modelli di autocarri pesanti selezionati e relative caratteristiche del pacco batteria [11], [87], [88], [89], [90], [91], [92], [93].

A differenza degli autobus, il posizionamento delle batterie negli autocarri pesanti sembra essere più limitato. Ne è un esempio, il camion pesante Scania L 320 6x2 PHEV, dove il pacco si trova dietro l'asse della ruota anteriore, sul lato del conducente. Una configurazione simile può essere trovata negli autocarri pesanti elettrici

annunciati da DAF, dove i due pacchi batteria utilizzati nei modelli completamente elettrici si trovano dietro l'asse anteriore: uno sul lato conducente e l'altro sul lato passeggero, si riporta lo schema in figura 28. Il modello ibrido DAF LE Hybrid è dotato di un serbatoio del carburante e di un unico pacco batteria montati sui lati opposti dell'albero di trasmissione.

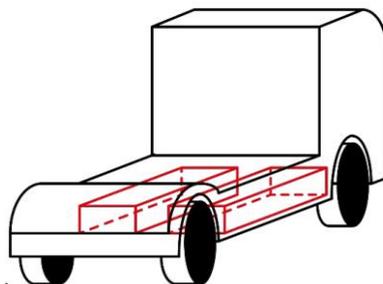


Figura 28, Potenziale posizionamento dei pacchi batteria nei veicoli pesanti DAF [11]

In futuro le batterie agli ioni di litio potrebbero essere integrate nei rimorchi dei camion dati maggiori spazi. Alcune aziende stanno infatti lavorando allo sviluppo di rimorchi per camion dotati batterie e pannelli solari, con l'idea usare l'energia prodotta in modo istantaneo per alimentare il motore elettrico e di accumulare l'energia in prodotta eccesso in batterie agli ioni di litio [94]. L'eccesso di energia può poi essere utilizzato, ad esempio, per alimentare rimorchi refrigerati.

Un altro autocarro che potrebbe apportare significativi cambiamenti nel settore dei trasporti pesanti completamente elettrici è il "Tesla Semi" annunciato da Tesla nel 2017. L'uscita è prevista per l'anno 2025-26 e le prestazioni dichiarate risultano essere elevate in termini di erogazione di potenza e di energia accumulata. Il posizionamento delle batterie è osservabile dalla figura 29 in cui si nota una disposizione tra l'asse anteriore e gli assi posteriori come nei modelli precedentemente illustrati. La particolarità di questo mezzo è proprio la capacità delle batterie, infatti Tesla prevede di raggiungere sulla versione con maggiore autonomia una capacità complessiva di 900 kWh in grado di percorrere fino a 805 km [95].



Figura 29, layout batterie nel tesla semi [95]

Si prevede dunque, in un futuro prossimo, che le soluzioni proposte possano diffondersi su più vasta scala nel settore dei trasporti pesanti ai fini di ridurre le emissioni prodotte da camion e bus.

2.2.4 STANDARD PER LE BATTERIE IN AMBITO AUTOMOBILISTICO

Ci sono diversi standard per la valutazione della sicurezza delle batterie dei veicoli. Viene di seguito trattato un elenco delle normative secondo lo studio "A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles" di "V. Ruiz, A. Pfranga, A. Kriston, N. Omar, P. Van den Bossche, L. Boon-Brett" [96] di cui si riporta un estratto nei successivi sottoparagrafi.

Le batterie agli ioni di litio devono superare una serie di test di sicurezza per essere certificate per l'uso in una particolare applicazione (ad esempio elettronica portatile o automobilistica). I test di sicurezza sono descritti in standard internazionali, nazionali e regionali, generalmente sviluppati sulla base della ricerca prenormativa e dell'esperienza dell'industria, del mondo accademico e degli organismi di regolamentazione. Questi test vengono eseguiti per comprendere e identificare i potenziali punti deboli e vulnerabilità della batteria quando essa sperimenta condizioni anormali nella vita reale e per determinare il suo comportamento in condizioni di grave abuso, come un incidente automobilistico o uno shock termico: in queste situazioni si può sviluppare

una fuga termica (che sarà illustrata al paragrafo 3.1). Altre cause di fuga termica possono essere la presenza di particelle microscopiche derivanti dalla produzione o di impurità, che possono perforare il separatore creando un cortocircuito interno. Pertanto, una fuga termica può essere avviata da stimoli sia esterni che interni. Le conseguenze prodotte dall'instabilità termica variano in base a diversi fattori, tra cui: stato di carica (SOC), velocità di carica/scarica, tipo di cella, storia della cella, materiale catodico/anodico, composizione dell'elettrolita, ecc [97]. Molti test presentati in questa recensione sono dedicati alla valutazione delle conseguenze di un cortocircuito, che potrebbe essere seguito da una fuga termica, poiché questo è uno degli scenari che possono creare un grande rischio, sia per gli occupanti del veicolo che per gli operatori di primo soccorso. In alcune prove il cortocircuito viene indotto esternamente, come nel caso delle prove di schiacciamento, penetrazione e caduta, mentre altre prove mirano a indurre il cortocircuito internamente. Lo sviluppo di test rappresentativi di un cortocircuito interno è piuttosto controverso a causa della difficoltà di emulare un vero cortocircuito interno in un ambiente di test. Per questo motivo non esistono attualmente degli standard di verifica. La maggior parte della letteratura scientifica fa riferimento a piccole batterie o celle [98], [99], e dati analoghi a livello di paccocel o di veicolo completo sono scarsi a causa dell'elevato costo dei test e del fatto che le informazioni sono nella maggior parte dei casi di proprietà degli organismi di prova o dell'OEM. In tabella 12 viene presentato un riepilogo dei test di abuso richiesti più frequentemente, descritti negli standard e nei regolamenti internazionali relativi ai veicoli elettrici basati sulle tecnologie agli ioni di litio. I test di abuso sono classificati in base alla natura dell'uso improprio: meccanico, elettrico, ambientale e chimico. In alcune circostanze, previo accordo tra produttore e cliente, la norma o il regolamento consentono una certa flessibilità nelle condizioni di prova. I test possono essere eseguiti a diversi livelli di sistema: cella (C), modulo (M), pacco (P) e veicolo (V); in generale si fa riferimento al dispositivo in prova (DUT). Le definizioni per ciascun livello seguono SAE J2464:2009 [61] e può essere così riassunto:

- 1) Cella (C): dispositivo di accumulo dell'energia composto da almeno un catodo e un anodo e altri componenti elettrochimici e strutturali necessari.
- 2) Modulo (M): raggruppamento di celle interconnesse in serie e/o parallelo in un'unica unità.
- 3) Pack (P): moduli interconnessi comprendenti tutti i sottosistemi ausiliari per il supporto meccanico, la gestione termica e il controllo elettronico.

In generale, gli standard e i regolamenti stabiliscono i requisiti di superamento/ fallimento per ciascun test. Ad esempio, UN/ECE-R100.02 [100], ISO 12405-3, UL 2580 [101] impostando "nessun incendio", "nessuna esplosione", "nessuna rottura" e "nessuna perdita" come criteri di accettazione per i test in condizioni di uso improprio ragionevolmente prevedibile (ad esempio vibrazioni, shock termico, cortocircuito esterno), mentre nel caso di resistenza al fuoco il criterio superato/fallito è solo "nessuna esplosione". Nello specifico per le applicazioni automobilistiche, la risposta di una tecnologia a una condizione abusiva può essere classificata in base ai livelli di pericolo EUCAR [102], [103]: dal livello 0 (nessun effetto, il sistema mantiene la sua funzionalità) al livello 7 (esplosione, disintegrazione meccanica del sistema). I produttori di batterie e automobili spesso utilizzano questa classificazione per valutare la risposta di un sistema di accumulo energetico ricaricabile (RESS) a una condizione abusiva. Ad esempio, un livello 3 o inferiore rappresenta solitamente un livello di prestazione accettabile. I risultati ottenuti dalle prove devono essere analizzati tenendo in considerazione le condizioni e lo scopo dei test.

Region of applicability		International					EU and further countries ^a	USA			Korea	India	China
Test		SAE J2464 (2009)	SAE J2929 (2013)	ISO 12405-1 (2) (2012)	ISO 12405-3 (2014)	IEC 62660-2 (3) (2011 (2016))	UN/ECE-R100.02 (2013)	UL 2580 (2013)	USABC (1999)	FreedomCAR (2005)	KMVSS 18-3 (2009)	AIS-048 (2009)	QC/T 743 (2006)
Mechanical	Mechanical shock	C M P	C M P V	P	P	C	C M P V	C M ^b P	M P	M P		M	
	Drop	P	P					C P	P	P	P		C
	Penetration	C M P							C M P	C M P		C M	C P
	Immersion	M P	P		P			M P	M P	M P	P		
	Crush/crash	C M P	P V		P V	C	C M P V	C M P	C M P	C M P			C P
	Rollover	M P	P					P	M P	M P		M	
	Vibration		C M P	P	P	C	C M P	C M P	C M ^b P	C M P		M	P
Electrical	External short circuit	C M P	P	P	P	C	C M P	C M P	C M P	C M P	P	C M P	C P
	Internal short circuit					C							
	Overcharge/overdischarge	C M P ^d	P	P	P	C	C M P V	C M P	C M P	M P	P	C M P ^e	C P
Environmental	Thermal stability	C				C		C	C M P	C M P	P		C P
	Thermal shock and cycling	C M P	C M P	P	P	C	C M P	C M P	C M P	C M P			
	Overheat	M P	P				C M P V		M P				
	Extreme cold temperature								C M P				
	Fire	M P	P		P V ^h		C M P V	C M P	C M P		P		
Chemical	Emissions	C M P	P					C M P	C M P	C M P			
	Flammability	C M P	P					C M P	C M P	C M P			

^a Norway, Russia, Ukraine, Croatia, Serbia, Belarus, Kazakhstan, Turkey, Azerbaijan, Tunisia, South Africa, Australia, New Zealand, Japan, South Korea, Thailand and Malaysia.

^b Vehicle body may be included.

^c Also possible at battery pack subsystem: representative portion of the battery pack (energy storage device that includes cells or cell assemblies normally connected with cell electronics, voltage class B circuit, and overcurrent shut-off device, including electrical interconnections and interfaces for external systems).

^d Applicable to the LIB cell and pack whose rated voltage is 3.6 V and nx3.6 V (n: quantity of batteries), respectively.

^e At the module level for those electric energy storage assemblies intended for use in applications larger than passenger vehicles. The module level testing shall be representative of the electric energy storage assembly.

^f Overdischarge not at pack level.

^g Overdischarge not performed.

Tabella 12, condizioni di prova a livello di: cella (C), modulo (M), pacco (P) e veicolo (V) [96], [100], [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111], [112], [113]

Le normative e gli aspetti delle singole verifiche verranno approfonditi nei prossimi sottoparagrafi. Le modalità di svolgimento delle prove sulle singole celle saranno invece approfondite nel paragrafo 3.9 ed effettuate sperimentalmente al capitolo 4.

2.2.4.1 PROVE MECCANICHE

TEST DI SHOCK MECCANICO

Il test di shock meccanico serve per valutare la robustezza delle batterie in situazioni di accelerazione e decelerazione improvvisa di un veicolo. Durante il test, il dispositivo sotto test (DUT) è esposto a forze di shock con vari parametri di accelerazione e durata. Esistono diverse normative con condizioni di test variabili (direzione, accelerazione di picco, durata, stato di carica). Alcuni standard richiedono condizioni più severe, come SAE J2464:2009 e SAE J2929:2013, mentre altri, come ISO 12405, UL 2580 e ISO 62660, hanno requisiti simili ma con livelli di test differenti. Alcune normative permettono variazioni nei parametri di shock su richiesta del produttore. Il testo sottolinea che le condizioni del test dovrebbero essere adeguate alla dimensione del DUT.

CADUTA

Si tratta di una prova per simulare la caduta accidentale di una batteria durante la sua rimozione o installazione in un veicolo elettrico. Durante il test, il dispositivo sotto test (DUT) è fatto cadere su una superficie rigida o su un oggetto cilindrico in acciaio. In alternativa viene proposto un impatto orizzontale a velocità equivalente. Le altezze di caduta variano tra le normative (da 1 a 10 metri). Alcuni standard, come UL 2580:2013, richiedono la ripetizione del test tre volte per batterie rimovibili per la ricarica. Tuttavia, questo test non è incluso in molte normative e standard per batterie automobilistiche, come UN/ECE-R100.02:2013 e varie ISO.

PENETRAZIONE

Il testo descrive un test di penetrazione in cui un'asta d'acciaio affilata ("chiodo") viene forzata attraverso una batteria a una velocità costante, generalmente di 8 cm/s [103], [110], [112], per indurre danni meccanici ed elettrici. Questo provoca cortocircuiti meccanicamente indotti, classificando il test come meccanico. Il calore

generato è limitato a causa della deformazione localizzata. Le specifiche del test variano in base al livello (cella, modulo o pacco) con diametri e profondità di penetrazione differenti. Il chiodo rimane nella batteria durante l'osservazione post-test. Tuttavia, molti ricercatori criticano l'utilità del test, ritenendo che non rappresenti situazioni reali o cortocircuiti interni spontanei, e che molti parametri influenzino il risultato. Di conseguenza, il test non è incluso in molte normative automobilistiche. Questo test verrà approfondito nella parte sperimentale.

IMMERSIONE

Il test di immersione delle batterie, sviluppato per simulare la situazione in cui una batteria viene sommersa o parzialmente allagata. Durante il test, la batteria completamente carica viene immersa in acqua salata simile all'acqua di mare per almeno 1-2 ore o fino alla cessazione di effetti visibili come le bolle. Anche l'immersione in altri liquidi, come il refrigerante del motore o il carburante, è raccomandata. Il test può causare cortocircuiti e rilascio di gas pericolosi. La frequenza di incidenti in cui i veicoli elettrici vengono sommersi è significativa, con numerosi esempi di veicoli distrutti da inondazioni e uragani. Nonostante la rilevanza del test, molte normative non lo includono.

IMPATTO O SCHIACCIAMENTO

il test di impatto o schiacciamento delle batterie, che simula un incidente stradale o una forza esterna che potrebbe danneggiare l'involucro della batteria, causando deformazioni. Durante il test, una piastra isolata elettricamente viene premuta sulla batteria fino a una certa compressione o fino a quando si osserva una significativa diminuzione della tensione. Esistono due superfici standardizzate di schiacciamento, di tipo A e B, utilizzate rispettivamente per le celle e i moduli/pacchi batteria. Alcuni standard richiedono di eseguire il test nel punto più vulnerabile, mentre altri lasciano la decisione al produttore e al servizio tecnico. La forza di schiacciamento può essere limitata a 1000 volte il peso della batteria [103], [104], [108], [110] o fissata a 100 kN [100], [101], [114], indipendentemente dalle dimensioni della batteria. Tuttavia, questa limitazione potrebbe non essere sufficiente per ottenere la compressione necessaria per batterie di grandi dimensioni. La comparabilità dei risultati tra i test a livello di componente e veicolo può essere problematica, poiché i test reali mostrano che le forze di contatto massime sono generalmente inferiori a 100 kN e che le batterie nei veicoli hanno protezioni aggiuntive. Il test di schiacciamento può anche essere eseguito a livello di veicolo come parte dei crash test, conformemente ai requisiti di sicurezza degli autoveicoli convenzionali.

RIBALTAMENTO

La prova di ribaltamento simula il capovolgimento di un veicolo in caso di incidente. Durante il test, il pacco batteria o il modulo viene ruotato lentamente per una rotazione completa di 360° per verificare eventuali perdite di elettrolita o liquido di raffreddamento. Successivamente, il dispositivo viene ruotato in incrementi di 90° per un'altra rotazione completa, restando in ogni posizione per un'ora. Il test di ribaltamento è solitamente eseguito dopo test di crash o di schiacciamento. Nonostante l'importanza del test, dato che circa 220.000 veicoli leggeri subiscono ribaltamenti ogni anno negli Stati Uniti, esso non è incluso in molte normative, come la UN/ECE-R100.02:2013. Vi è una discrepanza tra gli standard riguardo alla chimica delle batterie: UL 2580:2013 esclude specificamente le batterie al piombo acido inondate, mentre AIS-048:2009 lo applica la prova solo a queste.

VIBRAZIONE

il test di vibrazione delle batterie, incluso in quasi tutti gli standard e le normative, per valutare l'effetto delle vibrazioni a lungo termine, rappresentative della guida, sulla durata della batteria e l'identificazione di eventuali difetti di progettazione. I profili di vibrazione variano ampiamente in frequenze e ampiezze. I test usano onde sinusoidali per identificare le risonanze del prodotto e vibrazioni casuali per simulare scenari di vita quotidiana. I profili di vibrazione negli standard derivano da misurazioni su veicoli convenzionali nei punti di montaggio delle batterie di trazione nei veicoli elettrici.

Alcuni studi suggeriscono che molti profili di vibrazione rappresentano un abuso a breve termine piuttosto che un test di durabilità meccanica a lungo termine. I profili di vibrazione sono adattati da standard come UN 38.3:2015, IEC 60068-2-64:1993 e SAE J2380:2009. UN 38.3:2015, che replica le vibrazioni durante il trasporto, non è considerato rilevante per valutare la resistenza della batteria alle vibrazioni durante la guida. IEC 60068-2-64:1993 è la base per diversi standard, definendo diverse condizioni di test per il pacco batteria e i dispositivi elettronici al suo interno. SAE J2380:2009 è ampiamente usato per definire i profili di vibrazione casuale, riflettendo misurazioni di strade accidentate equivalenti a 100.000 miglia di utilizzo.

ISO 12405 parti 1 e 2 richiedono test di vibrazione a diverse temperature ambientali (+25 °C, +75 °C e -40 °C), rilevanti in situazioni d'uso estreme. La normativa UN/ECE-R100.02:2013 richiede requisiti significativamente più miti e prevede il test solo su un asse (asse verticale), mentre altri standard richiedono test su due o tre assi. I test a livello di veicolo possono essere eseguiti secondo le condizioni definite dal corpo di prova, come menzionato in SAE J2929:2013.

2.2.4.2 PROVE ELETTRICHE

Vengono illustrate le prove e gli standard per valutare la sicurezza elettrica dei dispositivi, includendo il test di cortocircuito esterno, il test di cortocircuito interno e i test di protezione da sovraccarico/sovrascarico. Vengono menzionati anche altri standard rilevanti per la sicurezza elettrica. La serie ISO 6469 specifica i requisiti generali di sicurezza funzionale elettrica per i veicoli a propulsione elettrica. In particolare, la parte 1 copre la sicurezza del Sistema di Accumulo di Energia Ricaricabile (RESS), la parte 3 si occupa della protezione generale contro gli shock elettrici, e la parte 4 dei requisiti di sicurezza post-incidente. ISO 17409:2015 tratta la sicurezza durante la ricarica conduttiva dei veicoli elettrici, focalizzandosi sui rischi elettrici, ed era inizialmente parte della serie IEC 61851:2010. Un altro documento in fase di sviluppo, ISO 19363, riguarda la ricarica wireless.

CORTOCIRCUITO ESTERNO

Il test di cortocircuito esterno è progettato per valutare la sicurezza di un dispositivo sotto test (DUT) quando viene applicato un cortocircuito esterno. Questo test verifica l'attivazione del dispositivo di protezione contro le sovracorrenti o la capacità delle celle di resistere alla corrente senza raggiungere una situazione pericolosa, come la fuga termica, esplosione o incendio. I principali rischi sono la generazione di calore a livello delle celle e l'arco elettrico che può danneggiare i circuiti.

Durante il test, un elemento a bassa resistenza, ad esempio e.g. 5 mΩ [100], [108], [110], 20 mΩ [101], [106] or 100mΩ [105], viene collegato esternamente ai terminali della batteria in meno di un secondo e mantenuto per un certo periodo di tempo. Di conseguenza, la corrente fluisce attraverso il sistema fino a quando un dispositivo di protezione contro le sovracorrenti limita la corrente. Questi dispositivi di protezione includono fusibili, interruttori automatici e dispositivi di interruzione della corrente interna.

I parametri principali del test includono la resistenza esterna, sufficientemente bassa per indurre un forte cortocircuito, o comparabile alla resistenza interna del DUT per un cortocircuito meno impattante. La corrente di cortocircuito iniziale è influenzata dalla dimensione del DUT e dal tipo di connessione (parallela, seriale o combinata). Quindi alcuni gli standard indicano per condizioni brevi e difficili, che la resistenza deve essere molto inferiore all'impedenza CC del DUT [104] o 1/10 della resistenza minima della cella/modulo per sistemi con meno superiore a 0,9 mΩ Tensione di sistema $V-1 \pm 0,1$ mΩ resistenza interna [112].

Le temperature elevate aumentano la corrente iniziale di cortocircuito, mentre a basse temperature l'attivazione del dispositivo di protezione può essere inibita o ritardata. Solo pochi standard richiedono il test a temperature superiori alla temperatura ambiente, di cui ne sono un esempio UN38.3:2015 e UL 1642:2007 che richiedono una temperatura di $55 \pm 5^\circ\text{C}$ [115], [116], mentre nessuno considera le basse temperature come un problema di sicurezza, nonostante il rischio di formazione di dendriti.

La maggior parte degli standard richiede il test a piena capacità SOC della batteria, poiché la corrente iniziale di cortocircuito è massima [117] e la temperatura di inizio della fuga termica è più bassa [118]. Tutta via secondo UN/ECE-R100.02:2013 [100] il test il test può essere eseguito al 50% SOC (o superiore) del massimo valore SOC operativo.

CORTOCIRCUITO INTERNO

Standardizzazione del test di corto circuito interno (ISC), ancora in fase di sviluppo e non obbligatorio nelle normative per le batterie destinate alle applicazioni automobilistiche. Il corto circuito interno è una delle principali preoccupazioni per i produttori di batterie, poiché può portare a fuoriuscite, termorunaway e a scintille in grado di accendere i vapori di elettrolita che fuoriescono dalla cella. Questi corti circuiti interni possono essere causati da imperfezioni di produzione, presenza di impurità nelle celle, crescita dendritica del litio, eccetera, e sono responsabili per la maggior parte degli incidenti di sicurezza sul campo. Esistono diversi scenari di corto circuito interno possibili, ognuno con una diversa resistenza di contatto, come il contatto elettrico tra catodo e anodo, il collezionatore di corrente in alluminio e quello in rame, il collezionatore di corrente in alluminio e l'anodo. Nonostante i test di penetrazione meccanica con chiodi mirino a indagare gli effetti di un corto circuito interno, alcuni studi suggeriscono che questi test non siano rappresentativi delle situazioni reali sul campo. Pertanto, sono stati sviluppati vari test alternativi per rappresentare scenari più realistici, ma non sono stati ampiamente adottati nel contesto legislativo:

- 1) Test di integrità dello spegnimento del separatore: SAE J2464:2009
- 2) Cortocircuito interno forzato o test delle particelle di nichel: IEC 62133-2:2017 e IEC 62660 3:2016
- 3) Prova di indentazione dell'asta smussata: Underwriters Laboratories and NASA

SOVRACCARICA / SOTTOSCARICA

Il test di sovraccarica/sovrascarica valuta la capacità del sistema di protezione della batteria gestire situazioni di carica o scarica oltre i limiti raccomandati dal produttore, che potrebbero verificarsi in caso di guasto del caricatore e sistema di monitoraggio BMS. Quasi tutte le normative richiedono questo test, tranne la sovrascarica in AIS-048:2009. I rischi principali durante la sovraccarica includono la decomposizione dell'elettrolita, la rottura di catodo e anodo, e la formazione di litio metallico, potenzialmente causanti surriscaldamento e fuga termica. La variabilità dei parametri di test tra normative diverse sottolinea la necessità di armonizzare tali parametri per test comparabili.

2.2.4.3 TEST AMBIENTALI

Il testing ambientale mira a valutare le prestazioni di sicurezza di un sistema sotto condizioni di variazione di temperatura, come scenari di incidenti con fuoco o esposizione a condizioni climatiche estreme in specifiche aree geografiche. I test più comuni descritti in questa sezione includono stabilità termica, shock termico, surriscaldamento, temperature estreme di freddo e test di resistenza al fuoco.

STABILITÀ TERMICA

La prova valuta la stabilità termica di una batteria a una temperatura elevata per identificare il punto in cui inizia il fenomeno della fuga termica. La temperatura della cella viene aumentata in incrementi di 5 °C con un tempo di mantenimento di 30 minuti per ciascun passaggio incrementale, fino a raggiungere 200 °C sopra la massima temperatura operativa della batteria (o fino a un evento catastrofico come il venting o danni gravi al dispositivo in prova). Per moduli e pacchi batteria, gli incrementi di temperatura sono di 10 °C con un tempo di mantenimento più lungo di 120 minuti. Lo standard SAE J2464:2009 ha una soglia di temperatura più alta di 300 °C sopra la massima temperatura operativa. Questi test richiedono una seconda esecuzione per determinare con precisione la temperatura di innesco dell'evento termico, con incrementi di temperatura di 2 °C e un tempo di mantenimento di almeno un'ora per ciascun passaggio incrementale. Alcuni altri standard valutano le prestazioni del sistema a temperature elevate, non mirando al runaway termico, ma alla valutazione

della stabilità termica del dispositivo a questa temperatura. Esempi includono ISO 62660-2:2011, QC/T 743:2006 e KMVSS18-3:2009, che richiedono di portare la batteria in una camera e aumentare la temperatura fino a 130 °C, 85 °C e 80 °C rispettivamente. Sebbene entrambe le varianti del test forniscano utili informazioni sulla sicurezza del sistema di accumulo energetico, non sono ampiamente richieste.

SHOCK TERMICO

Il test è progettato per valutare i cambiamenti nell'integrità del dispositivo in prova (DUT) dovuti all'espansione e contrazione dei componenti delle celle in risposta a cambiamenti estremi e improvvisi di temperatura (ad esempio, l'ingresso o l'uscita di un veicolo da un garage riscaldato, durante il trasporto) e le potenziali conseguenze di tali cambiamenti. Durante uno shock termico, il DUT è esposto a due limiti di temperatura e viene mantenuto a ciascun limite per un periodo di tempo specificato. I test di shock termico descritti negli standard hanno diversi limiti di temperatura massima. Gli standard ISO 12405-1:2011, ISO 12405-2:2012, IEC 62660-2:2011 e UL2580:2013 hanno fissato il limite superiore più alto a +85 °C, mentre il limite superiore più basso è fissato a +60 °C in UN/ECE-R100.02:2013. Il limite inferiore di temperatura è -40 °C in tutte le normative. Solo lo standard UN/ECE-R100.02:2013 consente il funzionamento dei dispositivi di protezione durante questo test, negli altri il dispositivo di protezione è disabilitato, il che impone condizioni di test più severe.

SURRISCALDAMENTO

Il test di surriscaldamento, noto anche come cicli di carica/scarica rapida senza gestione termica, fallimento del sistema di controllo termico a punto singolo, test di protezione contro il surriscaldamento, mira a valutare gli effetti del fallimento del controllo della temperatura o di altre caratteristiche di protezione contro il surriscaldamento interno durante il funzionamento. Per questo test, un DUT completamente carico, il cui sistema attivo di controllo termico (ad esempio, il sistema di raffreddamento) è disabilitato, viene ciclato (ad esempio, 20 cicli senza periodo di riposo tra carica e scarica), di conseguenza, la temperatura del DUT aumenterà. Secondo alcuni standard, il test deve essere eseguito in un volume chiuso per valutare l'infiammabilità di eventuali materiali rilasciati dalla batteria durante il test. In questo caso, è necessaria la presenza di una sorgente di scintilla per accendere eventuali gas o vapori potenzialmente infiammabili provenienti dal DUT, oppure può essere utilizzato un dispositivo per misurare la concentrazione di gas, come suggerito da SAE J2929:2013. Nel caso di UN/ECE-R100.02:2013, il test viene interrotto quando:

- 1) Il DUT interrompe la carica/scarica per prevenire l'aumento della temperatura
- 2) La temperatura del DUT è stabile (variazione < 4 °C in 2 ore)
- 3) Ci sono evidenze di danni al DUT (ad esempio perdite di elettrolita, rottura, incendio o esplosione).

TEMPERATURE ESTREME (FREDDE)

Il test di temperatura estrema fredda è progettato per valutare gli effetti dell'esposizione potenziale del DUT a basse temperature (ad esempio, veicolo parcheggiato in un ambiente freddo). A basse temperature, l'elettrolita ha una scarsa conducibilità ionica e l'anodo subisce elevati sovrappotenziali, il che può portare alla formazione di dendriti. Il rivestimento metallico può essere una preoccupazione per la sicurezza perché le dendriti in crescita potrebbero causare un cortocircuito della cella. Nonostante questi problemi, solo uno standard affronta questo argomento. USABC:1999 descrive una matrice per la carica alla normale velocità di carica primaria per il sistema specifico e la scarica a 1C a vari DOD (profondità di scarica): 20, 50, 60, 80, 100% alle seguenti temperature: -40, -20, 0 e 25 °C. Il liquido refrigerante è presente ma non circola durante il test. Il test deve essere interrotto se diventano evidenti condizioni anomale (ad esempio, tensione, temperatura) o danni fisici al DUT.

INCENDIO

Il test di incendio, o fuoco, mira a esporre una batteria o un veicolo al rischio di esplosione in caso di incendio, spesso causato da carburante versato dal veicolo stesso o da un veicolo vicino. È noto anche come test di fuoco con carburante, o può essere denominato test di calore radiante, fuoco da proiettile, simulazione di fuoco esterno, esposizione a fuoco simulato del veicolo, pericolo ad alta temperatura o test di resistenza al fuoco. Vengono effettuati 3 tipi di test:

- 1) Prova del calore radiante
- 2) Prova del proiettile
- 3) Prova di configurazione del “grating table”

Solo due standard, SAE J2464:2009 [104] e UL 2580:2013 [101] evidenziano l'importanza di quantificare la tossicità e determinare le emissioni delle sostanze dall'incendio prevedendo adeguate procedure di prova, ad esempio HF, generati in EV incendi rispetto agli incendi dei veicoli ICE (ad esempio 1500 g rispetto a 600-800 g [119], [120], [121]).

Nella trattazione delle parti sperimentali nell'elaborato di questa tesi verrà svolta un'analisi gas per quantificare l'emissione di sostanze dalle batterie in condizioni critiche.

2.2.4.4 PERICOLO CHIMICO

Le batterie al litio-ion, contengono quantità significative di materiali potenzialmente pericolosi (ad es. elettroliti altamente infiammabili, componenti corrosivi e tossici). Se esposte a determinate condizioni, è probabile comprometterne l'integrità, con possibili perdite di elettrolita, sviluppo di gas, rottura, incendio ed esplosione. Durante eventi di fuga termica, le batterie 18650 hanno rilasciato circa 1.2 l (A h)^{-1} di gas, con valori superiori osservati per batterie LCO/NMC. I gas emessi includono monossido di carbonio, biossido di carbonio, metano, idrogeno, ossigeno, etano, etilene e acido fluoridrico. L'esposizione a tali gas può causare gravi lesioni agli occhi, ustioni chimiche, avvelenamento e lesioni cutanee. È quindi cruciale identificare e quantificare le sostanze rilasciate durante test di uso improprio e abuso, assicurando che non siano pericolose per gli occupanti dei veicoli e i soccorritori.

EMISSIONI GENERATE

Alcuni standard richiedono misurazioni di sostanze pericolose (come gas, fumo, fiamme e particolato) durante i test, raccomandando l'uso di tecniche analitiche o sensori di gas. Inoltre, molte normative impongono che le concentrazioni misurate siano inferiori a determinati livelli (ad es. ERPG-2, linee guida di risposta alle emergenze dell'American Industrial Hygiene Association, e altre normative come quelle dell'OSHA e dell'EPA). SAE J2464:2009 specifica che le concentrazioni di sostanze pericolose rilasciate devono essere scalate per il pacchetto completo per confronti quantitativi e adattate a un volume adeguato all'esposizione umana nel veicolo. Quando viene indicata la possibilità di rilasci di sostanze tossiche in condizioni di abuso vanno usate tecniche di monitoraggio descritte in UL 2580:2013 [63] and SAE J2464:2009 [104], oppure altri standard: ASTM D4490, ASTM D4599, OSHA, NIOSH, EPA Methods TO-15, EPA Methods TO-17.

Gli avanzati dispositivi per il rilevamento dei gas, come la Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR) e i sistemi mobili di rilevamento (per es. rilevamento di O_2 , CO , H_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, HF e VOC tossici), vengono utilizzati per la rilevazione dei composti evaporati. Secondo lo standard SAE J6469-1:2009, non devono essere presenti concentrazioni pericolose di gas o altre sostanze dannose nei compartimenti del conducente, del passeggero e del carico. UN/ECE-R100.02:2013 regola le emissioni delle batterie di trazione di tipo aperto, che possono produrre gas di idrogeno durante il funzionamento normale, mantenendo le quantità di idrogeno entro limiti stabiliti. I sistemi con processo chimico chiuso, come le batterie agli ioni di litio, sono considerati "senza emissioni" durante il funzionamento normale, mentre in condizioni abusive, la normativa non impone requisiti specifici per le emissioni di gas pericolosi, come la fuoriuscita di gas.

INFIAMMABILITÀ

In condizioni abusive, le batterie agli ioni di litio possono emettere gas infiammabili come metano, etano, idrogeno e monossido di carbonio. Standard come SAE J2929:2013 sottolineano questo rischio e raccomandano di prevenire l'accumulo di gas infiammabili che potrebbero entrare in contatto con fonti di accensione del veicolo, come scintille da un corto circuito o incendi nelle vicinanze (si discuterà degli intervalli di infiammabilità nel paragrafo 3.5). Molti standard richiedono la determinazione della infiammabilità di qualsiasi sostanza emessa dalla batteria, utilizzando metodologie come l'introduzione di una o più fonti di accensione a scintilla nell'area di test o l'uso di monitoraggio dei gas. Tuttavia, alcuni standard, come UN/ECE-R100.02:2013, non forniscono indicazioni su come valutare questa proprietà. In generale, l'approccio all'valutazione dei rischi chimici varia ampiamente tra gli standard e le regolamentazioni, con alcuni fornendo dettagliati metodi di quantificazione e determinazione della tossicità e infiammabilità, mentre altri trattano questi problemi solo marginalmente o non li considerano affatto. Data l'importanza dell'argomento, sarebbe consigliabile che lo sviluppo futuro delle standardizzazioni e delle regolamentazioni consideri linee guida o protocolli armonizzati per assicurare che i rischi chimici delle batterie automotive siano valutati in modo appropriato.

2.3 SISTEMA DI GESTIONE DELLA BATTERIA BMS

Le batterie, per funzionare in modo sicuro, nell'ottimizzazione dell'utilizzo dell'energia, nella funzionalità di ricarica e nel controllo generale di un veicolo elettrico (EV) necessitano di un sistema di gestione della batteria (BMS). Proprio per la grande importanza di questo componente viene riportato un estratto dello studio “Review of Battery Management Systems (BMS) Development and Industrial Standards” di Hossam A. Gabbar , Ahmed M. Othman and Muhammad R. Abdussami [122]. La figura 30 mostra il gruppo propulsore della struttura del sistema del veicolo elettrico alimentato a batteria. La batteria è l'unica fonte energetica di trazione, che ha una grande capacità ed elevata potenza ed ha due modalità operative principali: carica e scarica. In modalità scarica alimenta il motore elettrico che converte l'energia elettrica in energia meccanica. La trasmissione meccanica trasmette l'energia di rotazione alle ruote del veicolo. La batteria soddisfa anche i rimanenti requisiti di alimentazione di bordo, come aria condizionata, sensori, comunicazione, servizi di infotainment, ecc [123], [124].

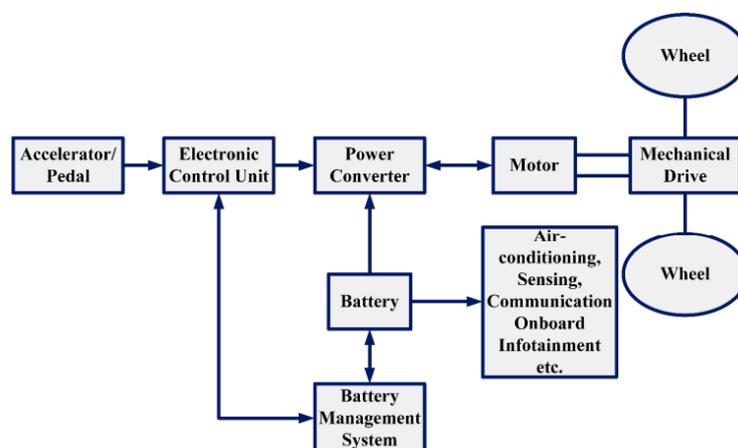


Figura 30, Funzionamento del BMS all'interno del veicolo elettrico (EV) [122]

L'architettura BMS tipica per le applicazioni di trasporto elettrico è di tipo master-slave, in cui sono presenti controllo centrale e sottocontrollori distribuiti. L'architettura master-slave è un nuovo processo di controllo asimmetrico e un hub di comunicazione, in cui una procedura supervisiona più processi. La figura 31 mostra la topologia dell'architettura modulare BMS e l'architettura di comunicazione tra l'unità di gestione della cella (CMU) e l'unità BMS. Ciascuna scheda slave monitora e controlla un gruppo di celle. Una scheda di controllo master si interfaccia con le schede slave tramite interfacce seriali per controllare la funzionalità del sistema [125].

La sicurezza del BMS è una delle preoccupazioni più importanti nel settore delle batterie. Numerosi codici e standard vengono preparati ed eseguiti per diverse applicazioni per garantire la sicurezza della batteria. Tuttavia, sebbene le batterie siano la forma più conveniente di stoccaggio dell'energia, continuano a verificarsi incidenti nelle infrastrutture delle batterie [126]. Di conseguenza, tutti gli scenari di base devono essere considerati per eliminare i rischi. Il BMS deve controllare i sistemi di batterie per garantire che rimangano entro i limiti operativi tramite la comunicazione bus. Il BMS dovrebbe mantenere i requisiti di attivazione/disattivazione dell'impianto principale: contatti principali, profili di tensione, corrente e temperatura in conformità con i corrispondenti requisiti delle procedure di sicurezza. Il BMS supporta i sistemi di batterie tramite controlli con criteri tecnici, operativi e di sicurezza. Nel caso in cui una fonte di alimentazione esterna fornisca energia al BMS, essa deve essere registrata e incluso nelle funzioni di sicurezza.

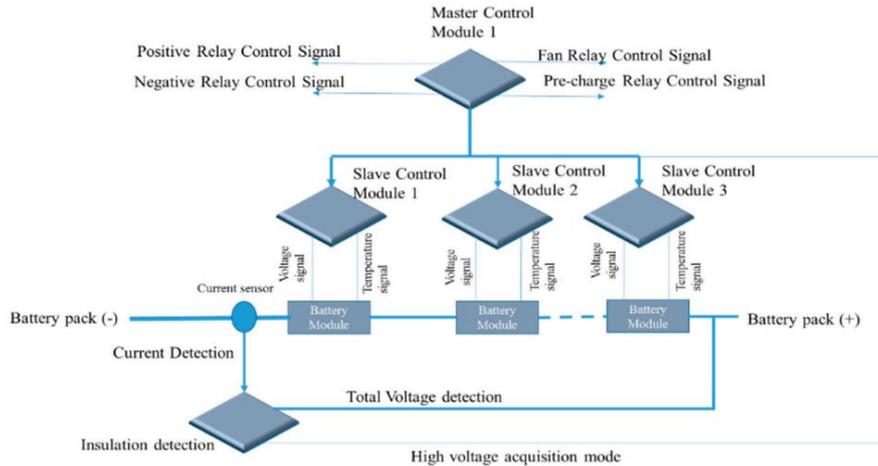


Figura 31, Architettura master-slave del BMS [122]

Il comportamento del BMS dovrebbe essere testato approfonditamente per quanto riguarda il sovraccarico/scarica eccessiva al fine di convalidare le prestazioni con i dispositivi di protezione del circuito passivo integrati operativi. La funzione di controllo della carica attiva del BMS è inibita durante questo processo e il BMS interrompe la corrente di sovraccarico/scarica eccessiva attraverso una disconnessione automatica dei contatti principali. È inoltre necessario controllare il surriscaldamento delle celle infatti l'obiettivo BMS è controllare la protezione dal surriscaldamento delle celle con la disconnessione dei contattori di potenza e il potenziale avvio dei sistemi di supporto della batteria di sicurezza (ad esempio, estintore). Il sistema di simulazione della batteria (BSS) o la funzione di sicurezza BMS è fondamentale per garantire che qualsiasi guasto della funzione di sicurezza BMS (ad esempio, valore congelato del sensore) venga rilevato entro un periodo controllabile. Per garantire un'integrazione e un funzionamento sicuri da parte degli utenti finali, ogni BMS dovrebbe avere un manuale utente che spieghi tutti i vincoli di sicurezza del BMS. Questo manuale deve essere in linea con gli standard e i codici pertinenti, fornire specifiche per ogni funzione, identificare la configurazione hardware, software o entrambe del BMS e affrontare le limitazioni sull'utilizzo del BMS analizzando le ipotesi sul suo comportamento o sui tassi di guasto. Le caratteristiche chimiche sono una delle cause principali di incidenti legati alle batterie. Gli scenari pericolosi possono includere quanto segue: sotto SOC, sopra SOC, profilo di carica/scarica della batteria sopra il C-rate di sicurezza della batteria e sovratensione (interruzione). Anche la temperatura è un fattore chiave per la sicurezza della batteria. Per garantire la sicurezza del BMS, è necessario controllare due tipi di temperature nel pacco batteria: temperatura della reazione elettrochimica e temperatura ambientale della batteria, che devono rimanere entro i limiti di sicurezza [127]. Lo sviluppo dei BMS è derivato dall'aumento delle batterie a base di litio, che, a differenza delle batterie convenzionali a base di nichel, non tollerano alcuna sovratensione e possono richiedere funzioni secondarie per operare in sicurezza (ad esempio, il riscaldamento). Sono degne di nota due funzioni rilevanti per un BMS:

- 1) Protezione da sovratensione.
- 2) Accurato bilanciamento delle celle, una funzione al servizio dell'ottimizzazione delle prestazioni di accumulo energetico.

La tabella 13 presenta i potenziali pericoli legati al funzionamento del BMS all'interno dei sistemi di batterie.

Potential Hazards Related to BMS Operation within the Battery System	
1.	Loss of air conditioning and battery cooling (BSS—battery support system).
2.	Loss of battery heating controls (BSS).
3.	Loss of battery voltage control function (BMS/EMS).
4.	Over-discharge of cells due to a ground fault or control function loss (BMS/EMS).
5.	Overcharge due to control function loss, data drift or software error (BMS/EMS).
6.	Over-current due to control function loss or shunt calibration error (BMS/EMS).
7.	Short-circuit in control and diagnostic cabling on the battery (BMS).
8.	Loss of communication between control systems (BMS/EMS).
9.	Loss of BMS/BSS functionality.

Tabella 13, Pericoli operativi del BMS [122]

I pericoli legati al BMS possono essere causati dalle persone, dall'ambiente in cui si trova il BMS e dalle apparecchiature interne ed esterne. La seguente analisi dei pericoli divide i rischi potenziali in due classi:

- 1) Pericoli chimici, elettrici e ambientali derivanti dal funzionamento del BMS.
- 2) Pericoli derivanti dal funzionamento del BMS all'interno del sistema batteria.

Una volta svolta l'analisi dei pericoli sul BMS, è necessario eseguire i due passaggi seguenti: selezionare il tipo di pericolo da mitigare con l'azione del BMS e stimare i rischi associati ai pericoli sopra menzionati in base alla loro probabilità e gravità. Questa fase dipende dalla tecnologia della batteria, dalla modalità di funzionamento prevista, dall'ambiente, ecc. Pertanto, dovrebbe essere eseguita in stretta collaborazione con il produttore della batteria, lo sviluppatore del sistema batteria e il futuro integratore o operatore. Le tecniche quantitative e semiquantitative vengono applicate per misurare e mettere in relazione i livelli di integrità della sicurezza (SIL) con i rischi. I rischi stimati attraverso analisi preliminari dovrebbero essere confrontati per valutare i loro tassi di insorgenza tollerabili (THR). Questi tassi determinano l'attribuzione SIL alle corrispondenti funzioni di sicurezza. Sebbene le persone siano più preoccupate per i problemi della batteria causati dal freddo, il calore è il problema più delicato che influisce sulle prestazioni [128]. Il calore eccessivo fa evaporare il liquido dell'elettrolita e riduce significativamente le prestazioni della batteria o la danneggia permanentemente. Il calore accelera la reazione chimica, mentre il freddo riduce la velocità della reazione, pertanto, per ottenere prestazioni ottimali del sistema batteria, è necessario garantire una quantità sufficiente di calore [129]. Se la tensione operativa è inferiore al valore minimo nominale o superiore al valore massimo nominale, le batterie verranno notevolmente danneggiate e rischiano addirittura di bruciarsi a causa della sovratensione. Il sovraccarico è un altro motivo di preoccupazione: infatti se una batteria è sovraccarica, la corrente aggiuntiva fluirà attraverso la batteria e decomporrà l'elettrolita e ciò causerà l'invecchiamento precoce delle batterie. Allo stesso modo, una carica insufficiente provoca un basso flusso di corrente attraverso la batteria causando una notevole perdita di capacità. Un cortocircuito è un fenomeno comune per il danneggiamento della batteria, avviene se i lati positivo e negativo di una batteria sono collegati tramite un resistore o un conduttore a bassa resistenza, attraverso il percorso scorrerà una notevole quantità di corrente. Genererà una grande quantità di calore, che causerà danni alla batteria. La perdita di comunicazione tra le unità di controllo causa anche guasti al BMS poiché le unità di controllo sono interconnesse tra loro.

2.3.1 IDENTIFICAZIONE DEL ISC DELLA BATTERIA

Gli incendi dei veicoli elettrici sono per lo più causati dalla fuga termica (TR) della batteria indotta da cortocircuito interno (ISC) come indicato da Feng et al. [130] e Wang et al. [131], per questa ragione è necessario che il BMS sia in grado di identificarlo il prima possibile per evitare conseguenze. Si riporta un estratto dell'articolo "Case Study of an Electric Vehicle Battery Thermal Runaway and Online Internal Short-Circuit Detection" di "Wei Gao, Xiaoyu Li, Graduate Student Member, Mina Ma, Yuhong Fu, Jiuchun Jiang, Senior Member, and Chris Mi, Fellow" che valuta i modi di identificazione dell'ISC [132].

Le cause della fuga termica secondo Feng et al. e Wang et al. [130], [131] sono i difetti di fabbricazione della batteria e condizioni di abuso della batteria come abuso meccanico, abuso elettrico e abuso termico sono ragioni comuni di ISC e TR della batteria. Per studiare il meccanismo dell'ISC sono stati condotti esperimenti che includevano l'indentazione [133], la penetrazione del chiodo [134] e il surriscaldamento [135], [136]. Le condizioni di abuso sulle celle verranno approfondite nel capitolo 3 e le prove sperimentali nel capitolo 4.

Il sistema di gestione della batteria (BMS) dovrebbe essere in grado di rilevare l'ISC il prima possibile in base ai segnali misurati di corrente, tensione e temperatura. Ci sono diversi metodi di misurazione che valutano correlazione della curva di tensione [137] ed accoppiamento elettrochimico-termico-ISC [138] per rilevare l'ISC. Per risolvere i problemi TR dei veicoli elettrici, è necessario indagare sugli incidenti reali dei veicoli elettrici, tuttavia, la maggior parte dei lavori di ricerca si basa sul test TR di laboratorio perché analisi complete dei dati dell'EV TR reale sono molto rare. Senza una buona comprensione del reale EV TR e della sua propagazione, nonché dei segnali BMS, sarebbe difficile sviluppare una teoria fattibile per rilevare il TR e guidare la progettazione del BMS. Nello studio il gruppo di ricerca di “Wei Gao” e “Xiaoyu Li” hanno indagato sui segnali di tensione di guasto e di temperatura. Vengono catturate le cadute di tensione dell'ISC autoindotto e dell'ISC indotto dal surriscaldamento e viene riepilogato un modello unico di caduta di tensione, in base al quale viene proposto un metodo basato sulla differenza di tensione per rilevare l'ISC. Questo approccio può rilevare l'ISC nella fase iniziale, può anche evitare falsi allarmi distinguendo diverse modalità di caduta di tensione ed è anche facile da implementare nel software BMS.

La figura 32 mette a confronto tre diversi modelli di segnali di guasto della tensione della batteria. Quando si verifica un cortocircuito esterno, la tensione della batteria scende drasticamente fino quasi a zero e potrebbe saltare avanti e indietro. Nel caso dell'ISC, si avrebbe un processo di caduta di tensione continua. Il cablaggio del segnale di scarsa tensione è solitamente causato da un connettore allentato. In questo caso, solitamente le due letture di tensione adiacenti divergono in direzioni opposte, perché il segnale di tensione con contatto scarso fluttua mentre il canale di tensione superiore perde il riferimento di terra, come illustrato in Figura 32 (c) e (d). Pertanto, la caduta di tensione continua è una caratteristica unica dell'ISC della batteria e questa funzione può essere utilizzata per rilevare l'ISC.

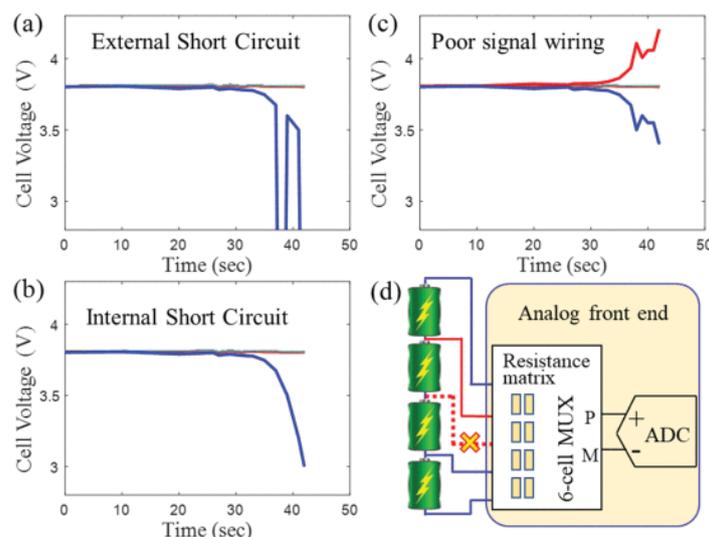


Figura 32, Diversi modelli di segnali di guasto della tensione delle celle della batteria. (a) Cortocircuito esterno della batteria. (b) ISC batteria. (c) Collegamento del cavo del segnale di tensione scadente. (d) Misurazione della tensione e cablaggio del segnale scadente [132].

Nel BMS, la differenza massima di tensione delle celle della batteria ΔV_{max} viene monitorata continuamente

$$\Delta V_{max} = V_{max} - V_{min} \quad (1)$$

dove V_{max} e V_{min} sono rispettivamente la tensione massima e minima delle celle della batteria. La derivata di ΔV_{max} è:

$$\Delta V'_{max} = \left(\frac{d\Delta V_{max}}{dt} \right) = \frac{\Delta V_{max N+1} - \Delta V_{max N}}{\Delta t} \quad (2)$$

dove Δt è l'intervallo temporale fisso e N è il passo temporale. In condizioni normali $\Delta V'_{max}$ dovrebbe essere intorno allo zero. Quando si verifica l'ISC della batteria, ΔV_{max} continuerebbe ad aumentare e la sua derivata $\Delta V'_{max}$ cadrà in un range positivo. La tabella 14 elenca i segnali $\Delta V'_{max}$ del pacco batteria quando si verifica l'ISC nelle celle 27, 26 e 25. È chiaro che nei processi di caduta di tensione della batteria, $\Delta V'_{max}$ è rimasto nell'intervallo 5–150 mV/s.

Cell27		Cell26		Cell25	
Time (s)	$\Delta V'_{max}$ (mV/s)	Time (s)	$\Delta V'_{max}$ (mV/s)	Time (s)	$\Delta V'_{max}$ (mV/s)
0.0	0.00	16.0	4.5	10.0	0.0
20.0	0.60	18.0	17.5	12.0	25.5
27.0	0.14	20.0	31.5	14.0	15.0
29.0	2.00	22.0	37.0	16.0	28.5
31.0	-0.50	24.0	20.5	18.0	31.0
33.0	5.50	26.0	26.5	20.0	39.0
35.0	12.50	28.0	61.5	22.0	43.5
37.0	36.00	30.0	109.5	24.0	25.5
39.0	42.00	32.0	-60.0	26.0	52.5
41.0	533.00	34.0	10.5	28.0	126.5

Tabella 14, Finestra di segnale per rilevare l'ISC della batteria [132]

Sulla base dell'analisi, nel software BMS, è stato possibile stabilire una finestra temporale di 10 secondi per monitorare gli ultimi dati del valore $\Delta V'_{max}$. Se viene rilevato che il segnale è costantemente nell'intervallo 5–150 mV/s per più di 8 s e se è possibile escludere la possibilità di un guasto nel cablaggio del segnale, il BMS potrebbe confermare che si è verificato un ISC della batteria.

In questo approccio, l'ISC potrebbe essere identificato anche prima che venga rilevata una temperatura elevata. Pertanto, l'avviso potrebbe essere fatto avanzare di almeno 15 s, cioè dalla Fase 3 alla Fase 2. I falsi allarmi potrebbero essere evitati anche considerando diverse modalità di caduta di tensione. La semplicità e l'affidabilità del metodo, dunque, lo rendono promettente per le applicazioni ingegneristiche.

2.4 LITIO: DOMANDA, DISPONIBILITÀ, MERCATO E SOSTENIBILITÀ

La richiesta delle batterie sarà sempre superiore come illustrato nel capitolo 1. In questo paragrafo si vuole valutare la domanda, la disponibilità, il mercato e la sostenibilità per la produzione delle batterie al litio.

2.4.1 DOMANDA E DISPONIBILITÀ DEL LITIO

Viene riportato un estratto dello studio “Challenges for sustainable lithium supply: A critical review” di Amato Alessia, Becci Alessandr, Villen-Guzman Maria, Vereda-Alonso Carlos, Beolchini Francesca [139].

Secondo l'US Geological Survey e diversi siti tematici (Tabella 15), le batterie, la ceramica e il vetro rappresentano il mercato di utilizzo finale più rilevante per il litio [140], [141], [142]. Dall'evoluzione delle quote percentuali nelle applicazioni più rilevanti (Figura 33), si può concludere che negli ultimi anni l'uso del litio nelle batterie è in aumento in tutti i settori. Per quanto riguarda l'uso del litio per produrre batterie ad alta densità di energia, gli studi sono iniziati negli anni '50 in seguito ai risultati promettenti riguardanti le proprietà

di questo metallo [143]. La produzione di batterie al litio non ricaricabili (dette anche batterie primarie) fu avviata alla fine degli anni '60 con applicazioni nei sistemi militari e industriali. Le batterie al litio non ricaricabili utilizzano litio metallico come anodo e diversi materiali, come biossido di manganese, bisolfuro di ferro, biossido di zolfo e monofluoruro di carbonio, per il catodo. La cella al litio/biossido di manganese è attualmente la batteria al litio non ricaricabile più commercializzata utilizzata nel backup della memoria, nelle fotocamere, nei dispositivi di consumo e nelle applicazioni militari [144]. L'applicazione pratica del litio nelle batterie ricaricabili è stata introdotta dal produttore giapponese Sony nel 1991, principalmente innescata dalla necessità di energia in campo militare [145]. L'attuale crescita della produzione LIB è dovuta alla crescente domanda nei trasporti, nella connettività e nelle applicazioni fisse, come i sistemi di accumulo dell'energia [146]. La commissione europea [147], [148] riferisce che la domanda di LIB dovrebbe aumentare, in termini di capacità, fino a circa 50 volte rispetto al consumo attuale. In base al prodotto specifico, una batteria può includere un numero variabile di celle [149] come illustrato al paragrafo 2.2.1. Va notato che il contenuto di litio nelle batterie ricaricabili è superiore a quello di alcune risorse primarie. Inoltre, Sonoc et al. [150] ha previsto che la fornitura di litio possa essere garantita solo attraverso elevati tassi di riciclaggio LIB con un recupero minimo del litio del 90%. Lo studio degli usi del litio rappresenta il punto di partenza per l'identificazione delle risorse secondarie più promettenti e lo sviluppo di strategie di recupero efficaci.

Lithium use	Lithium demand (tonnes/year)
Rechargeable batteries	42200
Not rechargeable batteries	1500
Ceramics	7800
Glass-ceramics	7000
Greases	7000
Polymer	3100
Metallurgical powder	2300
Glass	2300
Air treatment	1500
Other	5500

Tabella 15, Il mercato globale del litio, le applicazioni più rilevanti [139], [140], [141], [142]

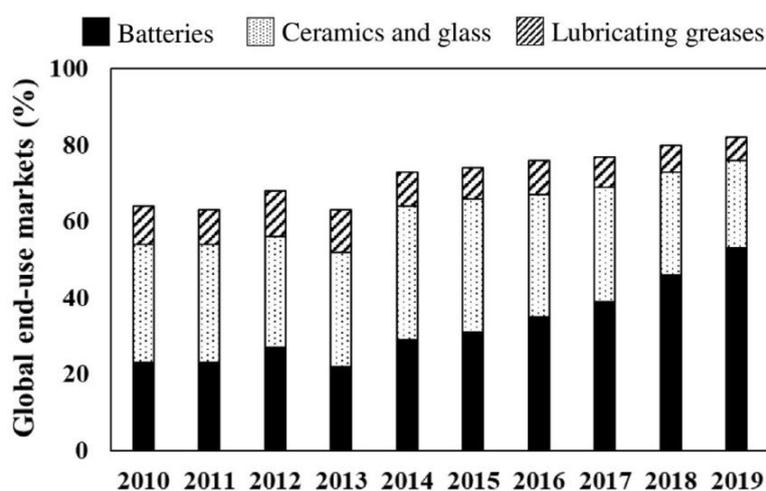


Figura 33, Il mercato globale del litio: evoluzione della percentuale di utilizzo finale per il mercato globale del litio dal 2010 al 2019 [139], [142]

2.4.2 IL MERCATO PRIMARIO DEL LITIO E LA CRITICITÀ DEI TRASPORTI MONDIALI

Il mercato della produzione delle batterie ha avuto un calo di circa il 20% dal 2018 al 2019, osservabile in figura 34, è dovuta principalmente alla Cina che ha ridimensionato gli incentivi sui veicoli elettrici [142]. La risposta all'eccesso di produzione di litio, dovuta anche al notevole incremento dell'attività estrattiva

australiana dal deposito di “spodumene pegmatite”, si è tradotta in un calo del prezzo del carbonato negli ultimi due anni (Figura 35) [142], [151], [152], [153].

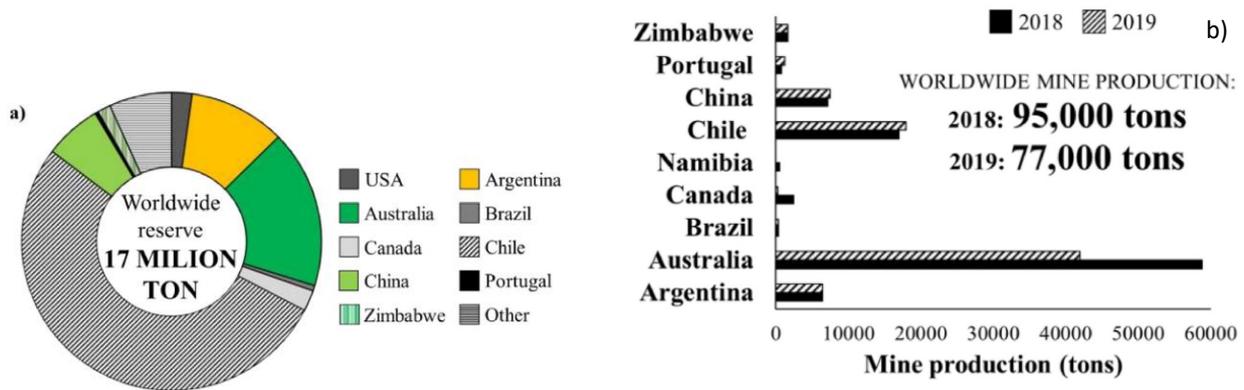


Figura 34, Ruolo dei paesi nelle riserve di Li (a) e nella produzione (b). [139], [142]

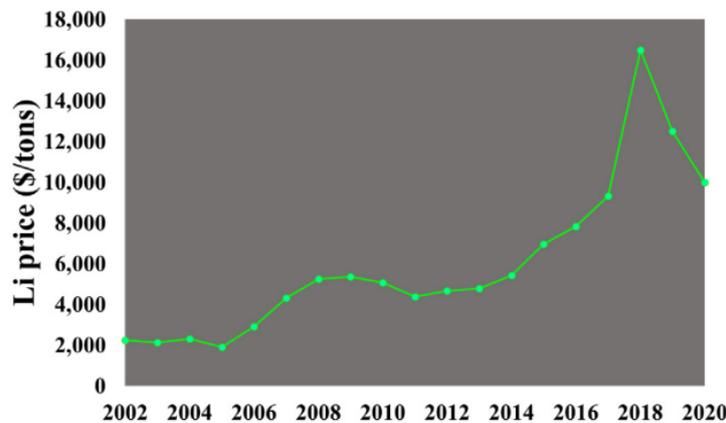


Figura 35, Prezzo storico del carbonato di litio [139], [151], [152]

L’effetto rilevante della diminuzione della domanda cinese sul prezzo del carbonato di litio viene illustrato anche nella figura 36.a in cui ci sono i tre principali importatori, che sono il 22% dell’intero valore economico importato, ovvero pari a circa 360 milioni di dollari, tra Corea 28% e Giappone 20%, nel 2018 [154]. Il ruolo di USA e Belgio è rilevante per l’economia mondiale del litio, come deducibile dai relativi flussi economici [154], [155]. Circa il 70% del flusso di carbonato di litio (Figura 36.b) proviene dal Cile con un notevole impatto sui trasporti sia dal punto di vista ambientale che economico [156]. Un eventuale viaggio di materia prima in Europa prevede un trasporto preliminare di “salamoia di Atacama” al porto di Antofagasta su rotaia [157] seguito dall’imbarco su una nave transoceanica da carico per la tratta Antofagasta-Rotterdam di 11062 km [158], [159], [160]. Il costo del trasporto via nave dipende sia dalla distanza che dalle tasse dei paesi [161]. Nel complesso, la quota del costo di spedizione incide sul costo della materia prima di circa 15 e 25% [161], [162].

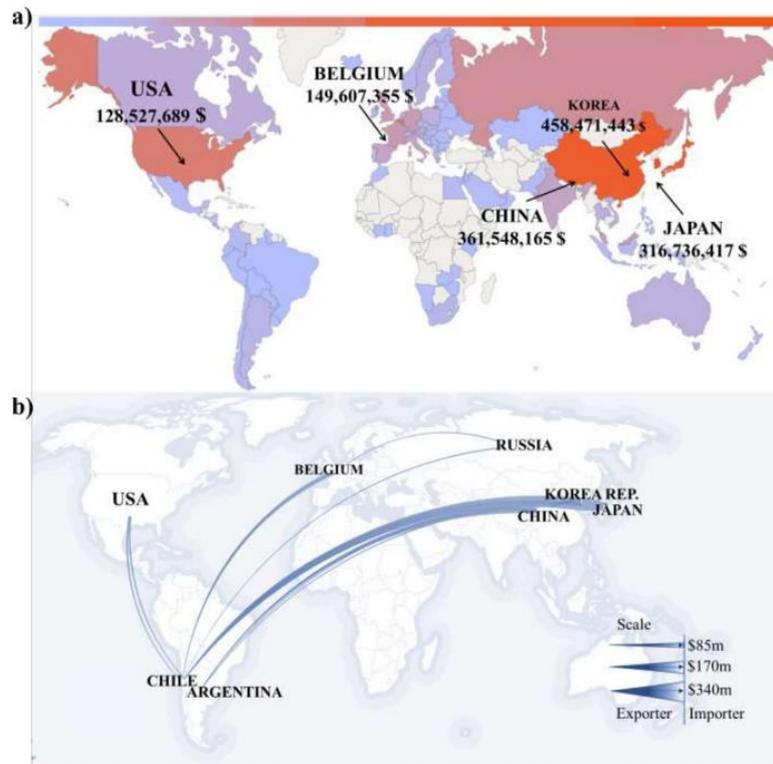


Figura 36, Flussi economici mondiali relativi all'importazione di carbonato di litio (a) ed esportazione (b) [139], [154], [156].

2.4.3 SOSTENIBILITÀ DELLA PRODUZIONE DI LITIO

Il litio ha una grande rilevanza per il mercato, combinata con la disponibilità di elevate quantità di batterie usate, si vuole valutare il possibile vantaggio ambientale derivante dalle risorse secondarie. La figura 37 confronta i dati relativi ai flussi di litio sul territorio europeo nel 2017 (inclusi importazione, produzione, esportazione e consumo) con uno scenario più complesso, in cui la produzione primaria di litio (indispensabile per rispondere alla richiesta del mercato) è stata integrata con una produzione secondaria, attraverso la valorizzazione dei rifiuti batterie (sia ricaricabili che non) [163].

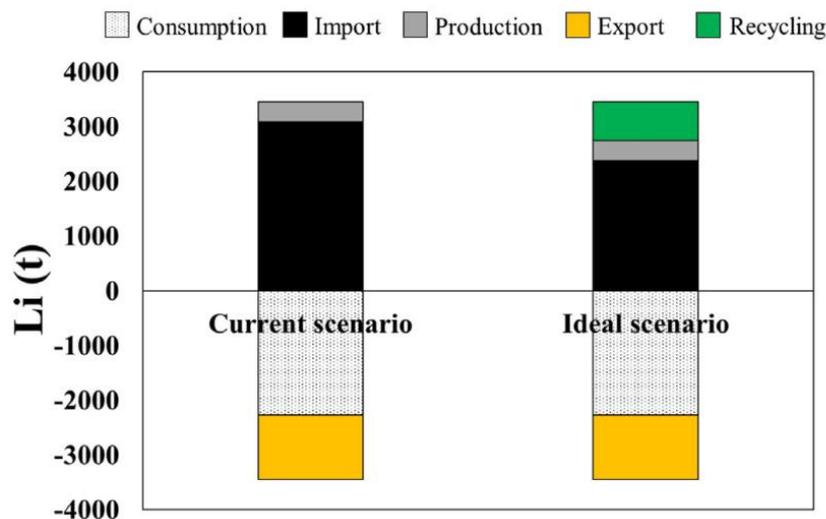


Figura 37, Bilancio del litio sul territorio europeo nel 2017 (scenario attuale) vs implementazione di uno scenario integrato in grado di combinare la produzione primaria e secondaria di litio (scenario ideale) [139]

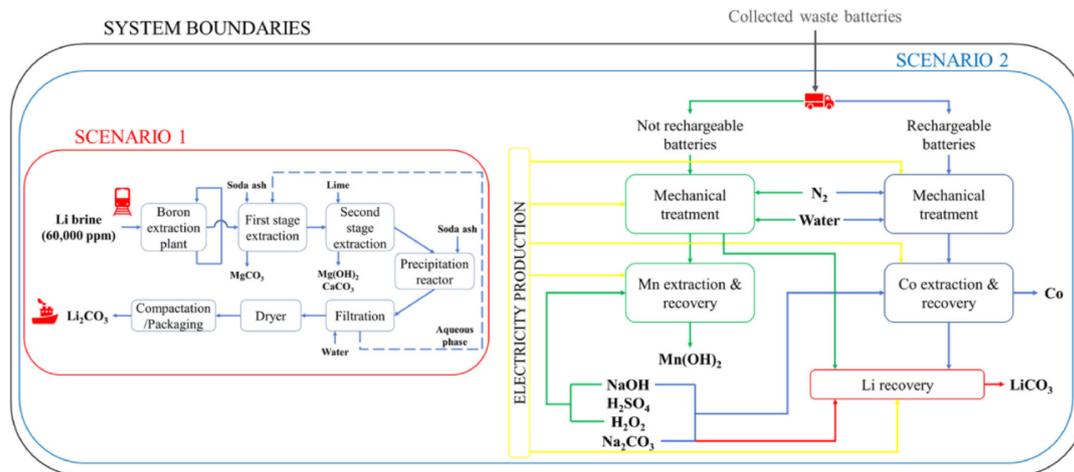


Figura 38. Confini del sistema semplificati considerati per la valutazione dell'impronta di carbonio. Produzione annua di litio per unità funzionale sul territorio europeo (anno di riferimento 2017) [139]

L'impronta di carbonio è stata valutata per entrambi gli scenari utilizzando l'approccio LCA (Figura 37). Lo studio è stato realizzato dal software thinkstep GaBi-System and Database for Life Cycle Engineering (compilation 7.3.3.153; DB versione 6.115), utilizzato per i processi di produzione di energia e materie prime e la quantificazione dell'impronta carbonica dei trattamenti, seguendo le raccomandazioni delle norme ISO 14040:2006 e 14044:2006. La figura 38 mostra i confini del sistema. Si può osservare che lo scenario attuale si riferisce ad una produzione primaria completa, dove la "salamoia" è stata selezionata come risorsa, poiché è considerata la riserva più rilevante (Figura 34). Il trasporto è stato inserito nei confini del sistema prevedendo un primo trasferimento su rotaia, da Salar de Atacama ad Antofagasta, dove ha sede la Sociedad Química y Minera de Chile (il più grande produttore cileno di carbonato di litio con purezza del 99,5%) [164]. Per il trasporto dal porto di Antofagasta verso l'Europa, è stata scelta il porto di Rotterdam in quanto è il più grande europeo, le navi attraverseranno dunque un percorso di 13.000 km [158], [160]. La distanza all'interno del territorio europeo è stata esclusa dai confini del sistema perché dipende dall'uso finale del metallo ed è comparabile per entrambi gli scenari. Il Li_2CO_3 il processo di produzione dalla salamoia concentrata di litio è stato considerato seguendo indicazioni in letteratura [165]. Un'ulteriore ipotesi è che la salamoia all'impianto venga concentrata fino a 60.000 ppm di litio, facendo evaporare l'acqua salata utilizzando l'energia solare [166]. Lo scenario ideale comprende la produzione di circa il 20% della domanda europea di litio attraverso il riciclo. Più nel dettaglio, è stata considerata una quantità di circa 90 tonnellate per le batterie non ricaricabili e 780 tonnellate per quelle ricaricabili, seguendo i dati riportati sia nel Raw Materials Information System (RMSI) che nella piattaforma Urban Mine [163], [167], per l'anno di riferimento 2017. L'impatto della raccolta dei rifiuti è stato escluso dalla valutazione ed è stata considerata la via idrometallurgica per il recupero del Li. Per il sistema non ricaricabile, è stata selezionata come chimica più rappresentativa Li/MnO_2 . Come catodo LIB è stato scelto LiCoO_2 , in quanto più utilizzato [139], per valutare il recupero del litio dalle batterie al litio ricaricabili esaurite. La composizione del catodo LCO è stata ottenuta come composizione media per i catodi di sette produttori [168].

Per quanto riguarda il percorso idrometallurgico, abbiamo considerato le tecnologie sviluppate nell'ambito di due progetti finanziati dall'UE: il progetto "LIFE ENVIRONMENT Libat" [169] per le batterie al litio non ricaricabili e il progetto "HydroWEEE" del 7° PQ [170] per batterie ricaricabili, in cui entrambi i trattamenti producono litio sotto forma di carbonato, paragonabile al metallo primario delle salamoie. Tale informazione è importante per ipotizzare l'utilizzo del prodotto nella produzione di nuove batterie. Per le batterie non ricaricabili e ricaricabili è stato ipotizzato un contenuto di litio del 4,0% e del 2,5%. Come riportato in Figura 38, lo sfruttamento delle batterie produce ulteriori metalli pregiati, principalmente cobalto da LIB (11 kg di cobalto per ogni kg di litio) e manganese, non ricaricabili (6 kg di manganese per ogni kg di litio). Per includere

questo rilevante valore aggiunto, l'impatto di ciascun trattamento è stato allocato adottando un criterio di allocazione massiva [171]. Considerando la variabilità delle distanze comprese negli scenari ideali, dal luogo di raccolta agli impianti di trattamento, il trasporto è stato escluso dalla prima analisi ed introdotto nella successiva analisi di sensitività, tenendo conto del carico ambientale di un autoarticolato con carico utile di 27 tonnellate.

2.4.4 VALUTAZIONE DELL'IMPRONTA DI CARBONIO

La sostituzione di circa il 30% del litio primario con litio riciclato ha il potenziale di ridurre l'impronta di carbonio associata alla fornitura di litio (Figura 39.a).

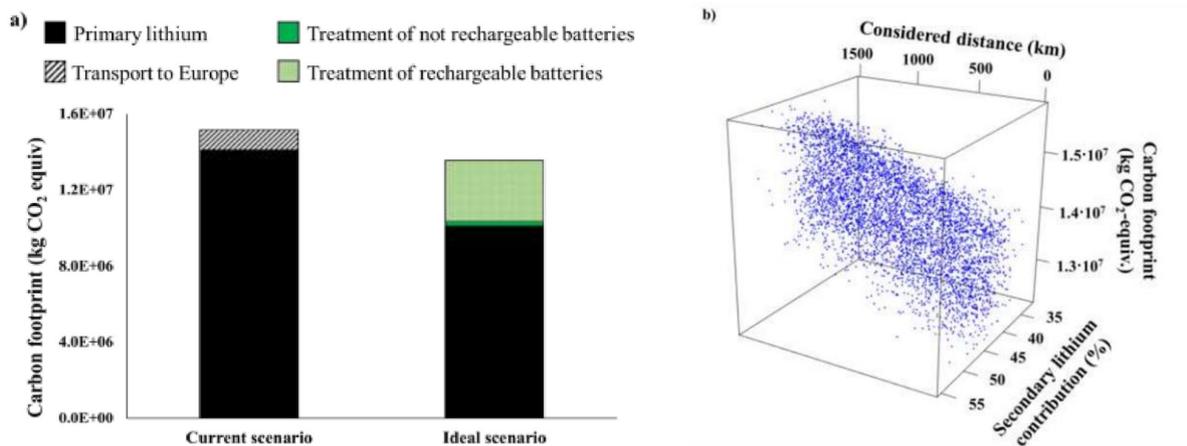


Figura 39. Valutazione dell'impronta di carbonio: confronto tra la produzione primaria e uno scenario che comprende il 30% della produzione secondaria di litio da batterie usate (a), analisi di sensitività sull'impronta di carbonio dello scenario ideale (impatto in funzione del contributo secondario di litio e della distanza di trasporto) (B) [139]

Questo vantaggio ambientale, intorno al 10%, è stato valutato considerando le batterie raccolte sul territorio europeo nel 2017 [163], [167]. Ciononostante, la Commissione Europea stima un'efficienza media di raccolta delle batterie intorno al 45%, che dovrebbe raggiungere almeno il 57% entro il 2030 [147]. Questa percentuale dovrebbe aumentare ulteriormente abbinando normative più stringenti a sistemi tecnologici di raccolta. Inoltre, considerando la vita media di molte tipologie di apparecchiature che utilizzano batterie, la quantità disponibile da gestire in Europa potrebbe aumentare nei prossimi anni. A questo proposito, i dati riportati dal database RMSI [163], descrivono un aumento dei rifiuti di batterie superiore al 33% tra il 2017 e il 2020. Nel complesso, tutti questi aspetti miglioreranno ulteriormente il potenziale guadagno ambientale dello scenario ideale, in cui le batterie primarie il litio è parzialmente sostituito dal litio secondario. Considerando la variabilità di molte ipotesi incluse nello scenario ideale, è stata effettuata un'analisi di sensitività attraverso un metodo Monte Carlo implementato nel software RStudio: 5000 simulazioni hanno permesso di valutare le possibili variazioni dell'intero impatto dello scenario ideale. Più nel dettaglio sono state selezionate due variabili per l'analisi: il potenziale apporto di litio secondario, rispetto al litio primario (non completamente sostituibile) e la distanza di trasporto dal sito di raccolta all'impianto di riciclo. Il contributo secondario del litio è stato valutato come riportato nella seguente equazione:

$$\text{Secondary Li contribution} = \frac{\text{Li from not reshagale batteries} + \text{Li from rechargeable batteries}}{\text{Li demand}} * 100 \quad (3)$$

Questo è stato variato in base ai rifiuti di pile (sia ricaricabili che non ricaricabili) raccolti, dal valore attuale fino ad un eventuale raddoppio. Questa scelta è stata ritenuta utile per valutare la reale incidenza sull'impatto complessivo. Per quanto riguarda la distanza, l'intervallo considerato è stato compreso tra 0 (per simulare una gestione decentralizzata, con diversi impianti di riciclaggio sul territorio europeo) e 1500 km (per riprodurre un impianto centralizzato, in grado di trattare batterie provenienti da diversi paesi europei). Un'ulteriore

variazione dell'impatto del processo del 20% ha permesso di considerare la possibilità di diversi trattamenti idrometallurgici. Ogni punto riportato in Figura 39 rappresenta l'impronta di carbonio dello scenario ideale, combinando diversi valori delle due variabili selezionate. I risultati escludono l'impatto dello scenario attuale, poiché risulta superiore allo scenario ideale in tutte le condizioni considerate. Nella figura 39 viene riportata la nuvola di punti che suggerisce che il trattamento centralizzato dei rifiuti delle batterie (ad alte distanze) rappresenta la scelta più sostenibile per una bassa percentuale di litio secondario, associata ad una disponibilità di rifiuti relativamente bassa. La crescita delle batterie usate rende il sistema di gestione decentralizzato l'opzione a minor impatto, grazie alla riduzione delle emissioni dei trasporti. Per valutare quantitativamente quando il trattamento centralizzato dei rifiuti di batterie è preferibile a quello decentralizzato, un altro aspetto importante da considerare è la risorsa di litio secondario: batterie al litio ricaricabili o non ricaricabili, in quanto l'impatto del riciclo del litio è diverso per le due risorse. Di conseguenza, un ulteriore passo nella valutazione è stata l'identificazione delle criticità distanza che definisce il passaggio da un sistema di gestione centralizzato a uno decentralizzato, come la scelta più sostenibile. A questo scopo sono state effettuate ulteriori valutazioni, inclusa una terza variabile: il rapporto tra batterie ricaricabili e non ricaricabili raccolte. La Figura 40 identifica questa distanza critica considerando tre livelli di contributo secondario del litio: il più alto (azzurro), il medio (blu) e il più basso (blu scuro). Il valore della distanza è variabile tra 1200 km (per rapporto batterie ricaricabili/non ricaricabili pari a 3, Figura 40.b) e 500 km (per rapporto batterie ricaricabili/non ricaricabili pari a 12, Figura 40.d). Gli scenari estremi, valutati nel loro complesso, contribuiscono alle batterie non ricaricabili (Figura 40.a) e batterie ricaricabili (Figura 40.e), considerando la domanda fissa di metallo, consentono di valutare la dipendenza della distanza critica dall'impatto del processo di riciclaggio. Infatti, l'impatto più elevato del trattamento delle batterie al litio ricaricabili, dovuto all'ulteriore recupero di cobalto, diminuisce il valore della distanza critica fino a 250 km, rispetto ad uno sfruttamento completo delle batterie non ricaricabili che rende una gestione centralizzata la strategia in ogni caso più sostenibile. Tuttavia, entrambe le condizioni sono scenari teorici, non realizzabili in un contesto reale in cui il maggior contributo delle batterie al litio ricaricabili è legato alla crescita delle tecnologie sostenibili (es. auto elettriche) e sarà assicurata una produzione di batterie non ricaricabili per la breve durata di questa tecnologia, almeno per i prossimi anni.

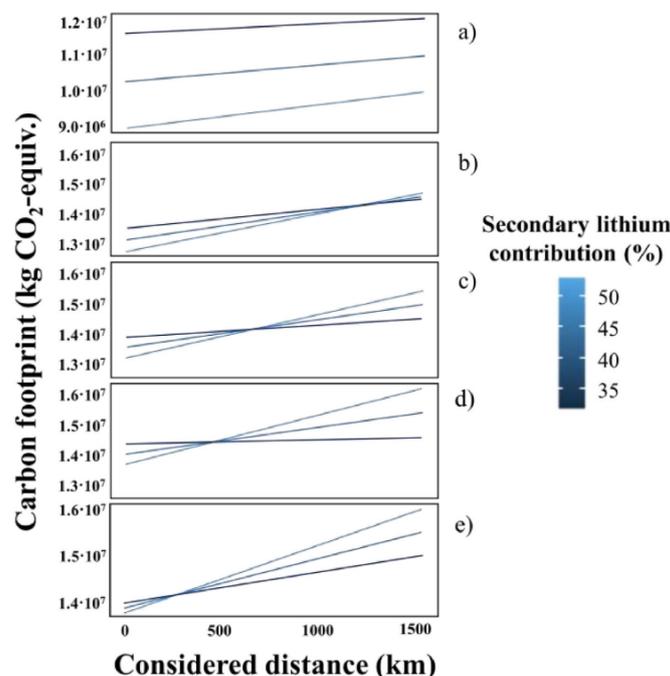


Figura 40, Individuazione della distanza critica che definisce il passaggio da un sistema di gestione centralizzato ad uno decentralizzato ottenuto attraverso il trattamento di a) batterie non ricaricabili, b) rapporto LIB/batterie non ricaricabili pari a 3, c) rapporto LIB/batterie non ricaricabili pari a 7, d) rapporto LIB/batterie non ricaricabili pari a 12, e) batterie ricaricabili [139].

2.5 TENDENZE FUTURE NELL'AMBITO DELLE BATTERIE

Le batterie LiB hanno importanti peculiarità di funzionamento, sicurezza, disponibilità, argomentate in questo lavoro di tesi, su cui si sta lavorando. In questo paragrafo si discute di alcune soluzioni che si stanno attuando nel campo delle batterie come: l'integrazione dalla cella al pacco che elimina la presenza dei moduli così migliorando l'efficienza di riempimento del pacco batteria, lo sviluppo di tecnologie alternative e dello stato solido.

2.5.1 INTEGRAZIONE DA CELLA A PACCO

La tecnica cell to pack viene descritta dallo studio “Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles” di cui si riporta un estratto [172]. I parametri che influenzano l'autonomia di veicolo elettrico sono la densità energetica a livello di cella e l'efficienza di integrazione dalle celle al pacco, motivo della preferenza nell'approccio “cell to pack”. Un pacco batteria convenzionale è costituito da più moduli, ciascuno avente numerose singole celle (Figura 41.a), di cui la massa e il volume delle celle sono solo una parte di quella totale del pacco. È stata svolta dai ricercatori un'indagine sull'energia specifica (gravimetrica) e sulla densità energetica (volumetrica) delle batterie per veicoli elettrici commerciali a livello di cella e pacco, come presentato in Figura 41.c,d. In particolare, la maggior parte dei veicoli elettrici ha un rapporto gravimetrico cella-pacco (GCTP; ovvero il rapporto tra l'energia specifica a livello di pacco e quella a livello di cella) di circa 0,55-0,65, il che significa che viene prelevato il 35-45% del peso del pacco da elementi inattivi (sistema di gestione della batteria, sistema di gestione termica, custodie metalliche, cavi, travi e così via). L'efficienza del volume è più bassa: il rapporto volumetrico cella-pacco (VCTP) della maggior parte dei veicoli elettrici è inferiore a 0,4. Per migliorare l'utilizzo della massa e dello spazio, diversi fornitori di batterie come CATL e BYD hanno adottato la cosiddetta tecnologia CTP, che rimuove i moduli e assembla direttamente le celle in un pacco. Un esempio è la batteria blade recentemente presentata da BYD [173]. Come schematicamente illustrato in Figura 41.b, un pacco batteria blade si basa su una serie di celle larghe (600–2.500 mm) e celle corte aventi una larghezza (totale) simile a quella del pacco. Tutte le parti relative ai moduli vengono rimosse e le celle stesse possono fornire supporto strutturale in modo da risparmiare anche le pesanti travi utilizzate in un pacco batteria convenzionale per sostenere i moduli. Pertanto, il pacco batterie blade del BYD Han EV appena presentato raggiunge un eccezionale GCTP di 0,85 e VCTP di 0,62, dando origine a una densità specifica simile e una densità di energia ancora migliore a livello di pacco rispetto ai veicoli elettrici con batterie ternarie (NMC) (Figura 41c, d).

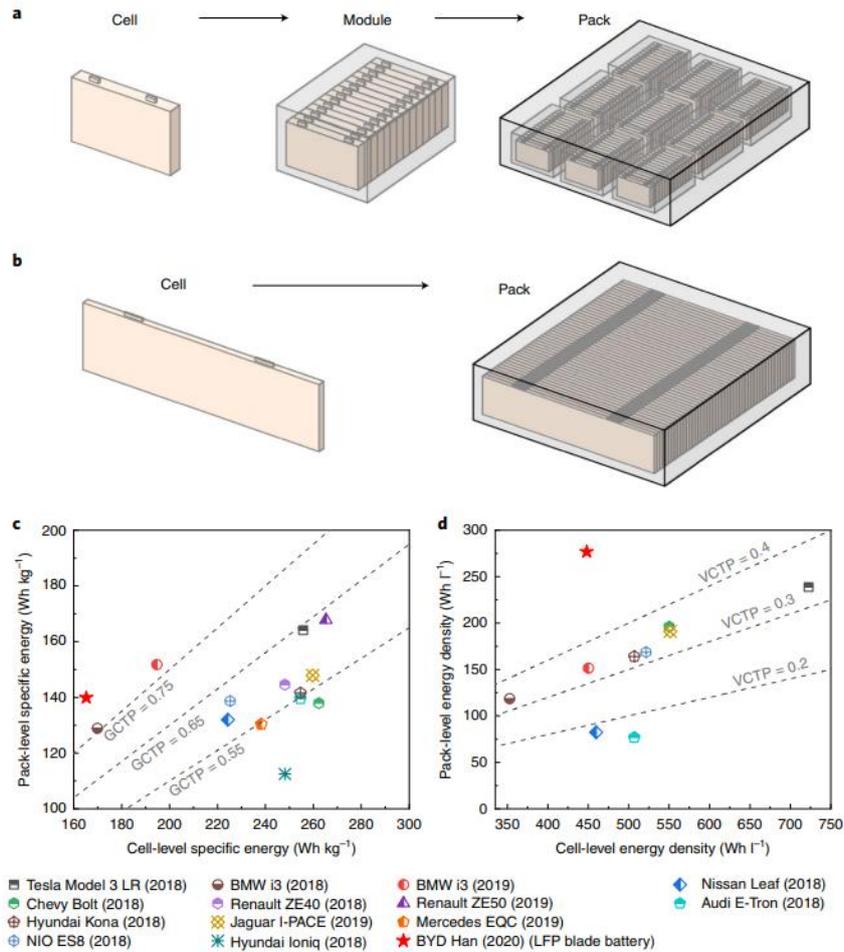


Figura 41, Tecnologia cella-pack: A,B, Un'illustrazione schematica di un pacco batteria convenzionale (A) e un pacco batteria a lama (B). Il pacco batteria convenzionale utilizza celle per costruire un modulo e quindi assembla i moduli in un pacco. Un pacco batteria blade si basa su celle larghe e corte e le assembla direttamente in un pacco, avendo così efficienza di integrazione di massa e volume molto più elevate rispetto al pacco convenzionale. CD, un riepilogo dell'energia specifica gravimetrica a livello di pacco e cella (C) e densità di energia volumetrica (D) dei pacchi batteria nei veicoli elettrici di ultima generazione [172].

2.5.1.1 BATTERIA BLADE LFP

Si valutano le prestazioni delle batterie blade LFP in base a vari criteri prestazionali richiesti per i veicoli elettrici. Nello specifico, si confrontano le celle in grafite-LFP nel formato della batteria a blade (seguendo le dimensioni di BYD27) con celle convenzionali in grafite-NMC622 in formato prismatico (standard VDA-BEV2, le stesse dimensioni delle celle della BMW i3). I due tipi di celle vengono confrontati in termini di densità di energia e potenza, autonomia in scenari di guida sia in città che in autostrada e capacità di ricarica rapida, il tutto a varie temperature ambientali. Per eseguire il confronto vengono utilizzati modelli elettrochimico-termici (ECT) calibrati su un'ampia gamma di condizioni di test. Va notato che il funzionamento efficiente delle batterie a blade richiede un design multitab per ridurre al minimo la perdita di tensione lungo la lunghezza della lamina e garantire una distribuzione uniforme della corrente. Molti di questi progetti sono stati presentati in modo elaborato nella letteratura brevettuale [174], [175], [176], con resistenza interna delle batterie a blade paragonabile alle tradizionali celle (corte). L'approccio più comune per aumentare la densità energetica di una cella agli ioni di litio è aumentare il carico superficiale degli elettrodi [177]. La Figura 42 presenta l'energia specifica e la densità di energia delle celle LFP e NMC622 sotto le dimensioni fisse delle celle. Come previsto, le celle LFP hanno un'energia specifica e una densità energetica inferiori rispetto alle celle NMC622 (Figura 42a,c), ma questa carenza può essere compensata dagli elevati rapporti

CTP del pacco batteria a blade (Figura 42b,d). Al caricamento di 4mAhcm^{-2} , ad esempio, l'energia specifica a livello di pacco della batteria blade LFP raggiunge $156\text{--}175\text{ Wh kg}^{-1}$ con un GCTP di circa $0,8\text{--}0,9$, rispetto a $145\text{--}171\text{ Wh kg}^{-1}$ per il pacco NMC622 convenzionale con un GCTP di circa $0,55\text{--}0,65$, da cui ne risulta che il miglioramento della densità energetica volumetrica è più significativo. Il pacco batteria blade LFP con un caricamento di 4mAhcm^{-2} raggiunge una densità energetica di $286\text{--}333\text{ Wh l}^{-1}$ con un VCTP di circa $0,6\text{--}0,7$, che è molto più alto di quello del pacco NMC622 convenzionale ($186\text{--}249\text{Wh l}^{-1}$ con un VCTP di $\sim 0,3\text{--}0,4$). Si può concludere che un pacco batteria LFP di tipo blade può fornire energia specifica paragonabile e una densità di energia addirittura superiore a quella di un pacco batteria ternario all'avanguardia.

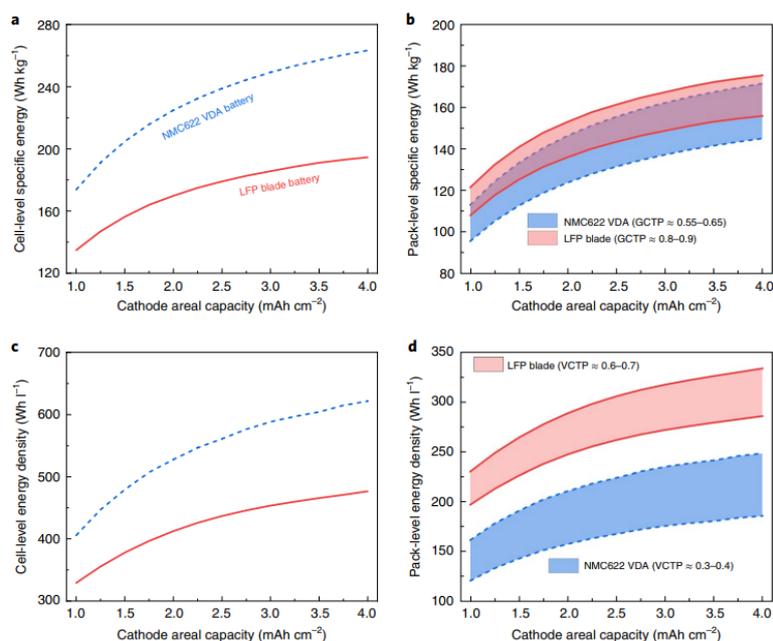


Figura 42, Energia specifica e densità di energia a livello di cella e pacco. A–D, Le evoluzioni dell'energia gravimetrica specifica (A,B) e densità di energia volumetrica (C,D) della batteria a lama LFP e della batteria prismatica NMC622 (standard VDA-bEV2) nella cella (A,C) ed a livello di pack (B,D) in funzione della capacità areale catodica. In tutti i casi le porosità dell'anodo e del catodo sono fissate su $0,27$ e il rapporto di capacità negativa-positiva è fissato su $1,1$

La potenza massima della batteria è vitale per i veicoli elettrici, perché rappresenta la capacità di accelerazione o frenata rigenerativa. Nei requisiti delle batterie recentemente pubblicati per i veicoli elettrici del mercato di massa del 2030 [178], il Consiglio europeo per la ricerca e lo sviluppo automobilistico (EUCAR) ha fissato un obiettivo di 1.440 Wkg^{-1} per potenza specifica di picco (10 s) e 3.000 Wh^{-1} per la densità di potenza di picco a livello di pacco nell'intervallo dello stato di carica (SOC) compreso tra 10 e 100%. Qui si confrontano la potenza della cella blade LFP e della cella VDA NMC622 con la capacità areale di 3mAh cm^{-2} . La densità di potenza viene valutata mediante un impulso di scarica di 10 s a una tensione costante pari alla tensione di taglio inferiore (2,4 V per la cella LFP e 2,7 V per la cella NMC622). In particolare, una sfida critica per l'alimentazione della batteria è la bassa temperatura, poiché possiamo vedere che entrambe le celle subiscono un calo esponenziale di potenza con la diminuzione della temperatura. Poiché i veicoli elettrici devono funzionare in tutte le condizioni atmosferiche, aumentare la carica della batteria alle basse temperature è fondamentale per garantire la guida. D'altra parte, notiamo che un aumento della temperatura può aumentare sostanzialmente la potenza della batteria. Se funziona a 60°C , ad esempio, la potenza specifica e la densità di potenza della batteria a blade LFP possono facilmente soddisfare l'obiettivo EUCAR 2030 anche al 10% di SOC. L'autonomia è la metrica più cruciale per un veicolo elettrico, che vengono valutati nell'articolo sono per un veicolo elettrico alimentato da un pacco batteria da 40 kWh (composto da 62 celle a blade LFP da 202 Ah o 69 celle VDA NMC622 da 158 Ah), di cui un esempio di veicolo elettrico è la Nissan Leaf. Studiamo due scenari, rispettivamente guida in città e guida in autostrada, seguendo l'Urban Dynamometer Driving

Schedule (UDDS) e il programma di guida aggressiva ad alta accelerazione US06 definito dalla US Environmental Protection Agency (EPA) [179] I profili di velocità definiti dall'EPA vengono convertiti in profili di potenza della batteria attraverso un modello di dinamica del veicolo basato sulle specifiche di Nissan Leaf, come dettagliato nei Metodi. Figura 43.a,b mostra i profili di tensione delle celle LFP e NMC622 nei programmi di guida sopra menzionati a diverse temperature, mentre la Figura 43.c,d riassume il campo pratica corrispondente.

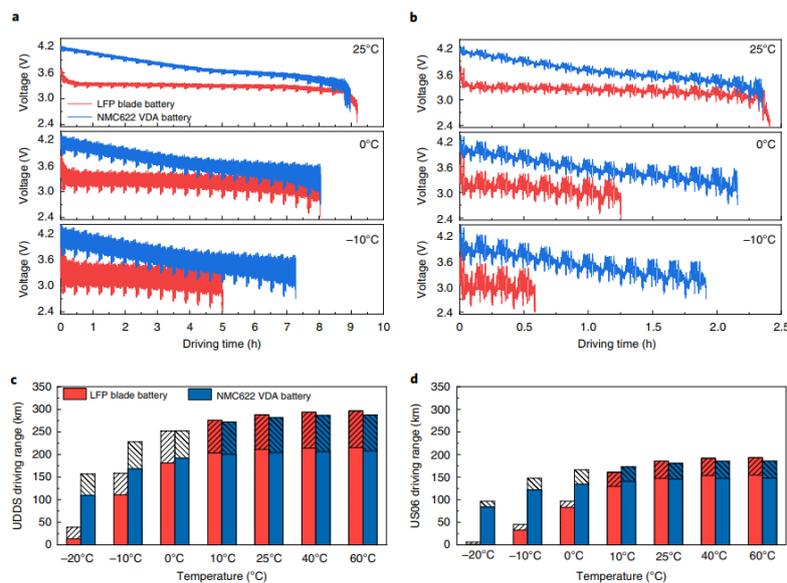


Figura 43, Autonomia in città e in autostrada a temperature diverse. A–D, Un confronto tra il comportamento di guida di un veicolo elettrico (simile a una Nissan Leaf) alimentato da un pacco batterie da 40 kWh composto da celle a lama LFP o celle prismatiche NMC622 (standard VDA-bEV2). La tensione della cella (A,B) e l'autonomia totale (CD) a diverse temperature. I risultati in A e C sono soggetti al protocollo UDDS, che rappresenta uno scenario di guida in città, mentre i risultati sono B e D sono conformi al protocollo US06, rappresentativo della guida in autostrada. Le barre piene dentro C e D rappresentano l'autonomia senza frenata rigenerativa e la somma delle barre continue e tratteggiate rappresenta l'autonomia con incorporazione della frenata rigenerativa. Si noti che la frenata rigenerativa a <0°C è generalmente vietata a causa della placcatura al litio [172]

Secondo il protocollo UDDS, l'autonomia con le due batterie è simile anche per valori temperature più alti, diminuendo moderatamente da 290 km a 60 °C a 270 km a 10 °C. A basse temperature, tuttavia, l'autonomia di scende rapidamente, soprattutto per il veicolo elettrico con batteria blade LFP, la cui autonomia scende a 158 km a -10 °C e 39 km a -20 °C, rispetto ai 228 km a -10 °C e ai 157 km a -20 °C per l'EV con la batteria NMC622. La forte riduzione dell'autonomia del veicolo elettrico LFP alimentato a batteria può essere attribuita all'elevata resistenza al trasferimento di massa nel catodo spesso LFP. Alla stessa capacità superficiale di 3 mAhcm⁻², lo spessore del catodo LFP è 1,6 volte quello del catodo NMC622. Poiché la conduttività e la diffusività dell'elettrolita diminuiscono sostanzialmente a basse temperature, il catodo LFP spesso soffre di una resistenza ionica molto più elevata e una maggiore resistenza al trasporto dell'elettrolita. Solo la metà del catodo LFP in prossimità del separatore può quindi essere completamente litiata alla fine del ciclo UDDS a -10 °C mentre il grado di litiatura del catodo NMC622 è abbastanza uniforme. Gli effetti della temperatura sull'autonomia sono più critici negli scenari di guida in autostrada. Secondo il protocollo US06, come mostrato in Figura 43.b,d, l'autonomia con la batteria LFP scende solo al 58% dell'autonomia con la batteria NMC622 a 0 °C, e questo rapporto scende ulteriormente al 30% a -10 °C. Tali maggiori effetti di temperatura sono attribuiti alla maggiore richiesta di potenza per la guida in autostrada, che induce un gradiente di concentrazione di elettrolita maggiore nel catodo spesso LFP. Di conseguenza, solo un quinto del catodo LFP può essere completamente litiato alla fine del ciclo US06 a -10 °C. Inoltre, dovremmo notare che la frenata

rigenerativa, che rappresenta circa il 28% dell'autonomia secondo il protocollo UDDS e circa il 20% secondo il protocollo US06, il cui funzionamento è generalmente vietato alle basse temperature in quanto può indurre la placcatura al litio. Quindi solo le barre piene nel grafico in Figura 43.c,d sono a ricarica rapida. Il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti ha identificato la ricarica estremamente rapida in dieci minuti come un fattore cruciale per l'adozione tradizionale dei veicoli elettrici. La limitazione fondamentale della ricarica rapida è la placcatura al litio, che può ridurre drasticamente la durata della batteria e persino comportare rischi per la sicurezza. La figura 44 visualizza la tensione della cella e il potenziale dell'anodo (sull'interfaccia anodo-separatore) delle celle LFP e NMC622 durante la carica a velocità di C e temperature diverse. Viene adottato un protocollo standard a corrente costante-tensione costante (CCCV) con una tensione di interruzione superiore di 3,65 V per la cella LFP e 4,2 V per la cella NMC622. Poiché le due celle hanno lo stesso design dell'anodo, i loro profili di potenziale anodico si sovrappongono nella fase iniziale di carica a corrente costante. A causa dei range di tensione, la cella LFP entra nella fase di tensione costante prima della cella NMC622, il che comporta un tempo di ricarica più lungo (allo stesso tasso C) ma impedisce un'ulteriore caduta del potenziale dell'anodo. Pertanto, la cella LFP è meno suscettibile alla placcatura al litio e può dunque essere caricata a una velocità maggiore rispetto alla cella NMC622. Ad esempio, la cella LFP può sopportare una ricarica di 3C a 25°C, mentre la cella NMC622 può sopportare solo 1,5C. Notiamo dalla Figura 44 tale temperatura ha un impatto sostanziale sulla velocità di carica massima senza placcatura (PF-MCR) di entrambe le celle. Il PF-MCR si riferisce al tasso C di carica massimo richiesto affinché il potenziale dell'anodo rimanga al di sopra di 0 V. Possiamo vedere che il PF-MCR a 0 °C scende a 0,7°C per la cella LFP e 0,4°C per la cella NMC622, prolungando il tempo di ricarica (0– 80% SOC) a 80 minuti per la cella LFP e 112 minuti per la cella NMC622 (Figura 44.d). D'altro canto, l'aumento della temperatura della cella può aumentare sostanzialmente la capacità di ricarica rapida, infatti a 60°C, il PF-MCR sale a 4C per la cella NMC622 e a > 6C per la cella LFP (Figura 44.f). La cella LFP a 60 °C non ha placcatura al litio anche quando si carica con un protocollo aggressivo di CV a 3,65 V durante tutto il processo. Con tale protocollo, sono necessari solo 9,4 minuti per caricare dallo 0 all'80% di SOC. Si può concludere che le batterie a blade LFP, con i loro elevati rapporti CTP, possono fornire energia specifica comparabile e una migliore densità di energia a livello di pacco rispetto alle batterie NMC; Le celle LFP sono anche meno suscettibili alla placcatura al litio e quindi possono essere caricate più velocemente delle celle NMC. La sfida più critica per l'adozione delle batterie LFP nei veicoli elettrici passeggeri è la forte riduzione dell'autonomia a basse temperature a causa dell'elevata resistenza al trasferimento di massa negli spessi catodi LFP. Inoltre, analogamente alle batterie NMC, le celle LFP affrontano i problemi di potenza molto ridotta e ricaricabilità a basse temperature.

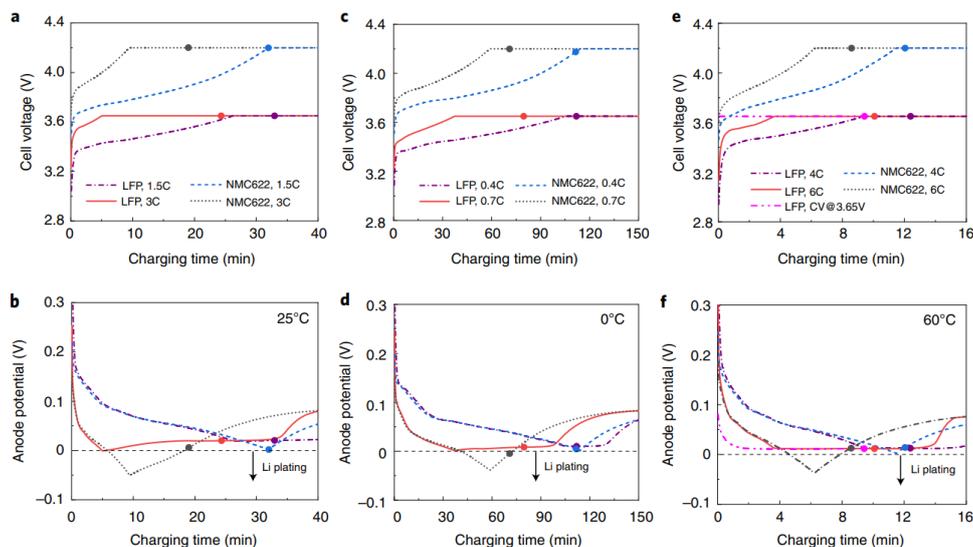


Figura 44, Capacità di ricarica rapida a diverse temperature. A–F, Le evoluzioni della tensione di cella (A,C,e) e potenziale anodico (B,D,F) (all'interfaccia anodo-separatore) durante la carica della cella di grafite-LFP di tipo a lama e della cella di

grafite-NMC622 di tipo prismatico (standard VDA-bEV2) a diverse velocità di carica e temperature: 25 °C (A, B), 0 °C (C,D), 60 °C (E,F). Le celle sono inizialmente allo 0% di SOC e i cerchi pieni indicano il tempo necessario per raggiungere l'80% di SOC [172]

2.5.1.2 BATTERIE BLADE TM-LFP

I ricercatori ritengono che una batteria LFP con una buona densità energetica a livello di pacco secondo la tecnologia CTP come illustrato al paragrafo 2.5.1.2, abbinata a una ricarica rapida in 10 minuti, sia una soluzione economica per i veicoli elettrici passeggeri del mercato di massa. A tal fine proponiamo una batteria blade TM-LFP progettata per funzionare ad una temperatura elevata di 60 °C in qualsiasi condizione ambientale. In pratica, ciò può essere implementato mediante un riscaldamento rapido prima del funzionamento a batteria (guida di un veicolo elettrico), ciò è possibile ma richiede una velocità di riscaldamento sia elevata. Si segnala a titolo di esempio una struttura di batteria agli ioni di litio autoriscaldante con un foglio di nichel incorporato come riscaldatore interno [180], che raggiunge una velocità di riscaldamento superiore a 1 °C al secondo, il che significa che, anche con il freddo estremo di -30 °C, la batteria impiega solo 90 s per riscaldarsi fino a 60 °C prima dell'uso. Il peso e i costi aggiuntivi dovuti all'introduzione dei fogli di nichel sono trascurabili date le loro dimensioni, stimati in un calo dell'1,3% nell'energia specifica e in un aumento dei costi dello 0,47% [181], [182]. Inoltre, questa struttura della cella si è dimostrata utilizzabile per la produzione di massa ed è già stata utilizzata nei veicoli elettrici [183].

Il funzionamento a temperatura elevata è molto vantaggioso poiché le prestazioni di una cella agli ioni di litio sono fondamentalmente influenzate dalla velocità dei seguenti processi fisico-chimici: reazioni elettrochimiche sulle superfici dei materiali anodici e catodici, conduzione ionica e diffusione nell'elettrolita, diffusione nello stato solido nelle particelle anodiche e catodiche. I parametri chiave che governano questi processi dipendono tutti fortemente dalla temperatura, seguendo la legge di Arrhenius, ad esempio, i materiali LFP sono noti per avere il problema di una scarsa diffusività allo stato solido e devono essere trasformati in nanoparticelle per l'uso nelle celle agli ioni di litio. L'aumento della temperatura da 20 °C a 60 °C può aumentare la diffusività allo stato solido dell'LFP di 60 volte e quindi può mitigare sostanzialmente la resistenza alla diffusione del litio nelle particelle LFP. Tutti i processi fisico-chimici sopra menzionati accelerano alla temperatura elevata di 60 °C, il che può apportare numerosi vantaggi a un veicolo elettrico, come spiegato di seguito. Innanzitutto, il funzionamento costante di una cella a 60°C previene il brusco calo dell'autonomia a basse temperature ambientali, che, come identificato sopra, è la barriera più critica per le batterie a blade LFP. La batteria TM-LFP viene preriscaldata a 60 °C prima della guida, il che consuma circa l'1,35% di energia della batteria per ogni aumento di temperatura di 10 °C secondo i risultati dei test precedenti su celle con energia specifica simili [184]. Questo consumo di energia viene utilizzato per ripristinare il SOC iniziale della batteria TM-LFP per il ciclo UDSS (ad esempio, inizia all'89,2% SOC nel caso di una temperatura ambiente di -20 °C). Nonostante il consumo di energia per il riscaldamento, la batteria TM-LFP ha oscillazioni di tensione molto più piccole (ovvero, una resistenza della cella inferiore) e sostiene una guida molto più lunga rispetto alle normali celle LFP e NMC che iniziano la scarica al 100% SOC. La figura 45 riassume l'autonomia di guida a diverse temperature. Possiamo notare che la batteria TM-LFP consente una discreta autonomia in tutte le condizioni ambientali. A temperature calde, l'autonomia è di circa 290 km (si noti che questa autonomia può essere estesa a 400 km se la batteria viene portata fino a 50–55 kWh). A temperature fredde (ad esempio -20 °C), nonostante il 10,8% di energia consumata dalla batteria per il preriscaldamento, la batteria TM-LFP offre ancora un'autonomia di 260 km, che è di gran lunga superiore all'autonomia della normale batteria blade LFP (13 km) e con la batteria convenzionale NMC622 (110 km) a una temperatura ambiente di -20 °C. La batteria TM-LFP è quindi in grado di fornire un'adeguata autonomia per carica in tutte le condizioni climatiche. In secondo luogo, la batteria TM-LFP mostra una potenza straordinaria a tutte le temperature ambientali. Come mostrato nelle figure 45 e 46, la carica della batteria diminuisce esponenzialmente al diminuire della temperatura, ponendo una sfida critica all'accelerazione del veicolo e alla frenata rigenerativa in climi freddi. Grazie al funzionamento costante a 60 °C, da un lato la

potenza della batteria diventa indipendente dalla temperatura ambiente (Figura 45.b), mentre dall'altro risulta ulteriormente potenziato di 2,4 volte (rispetto alla potenza a 20 °C) a causa delle reazioni elettrochimiche e dei processi di trasporto potenziati. Anche con un SOC del 10%, la potenza specifica della batteria TM-LFP soddisfa ancora l'obiettivo stabilito dall'EUCAR sulla potenza specifica di picco per i veicoli elettrici del mercato di massa del 2030 (Figura 45.b). In terzo luogo, la batteria TM-LFP consente una ricarica rapida indipendente dalle condizioni atmosferiche in 10 minuti (Figura 45.c).

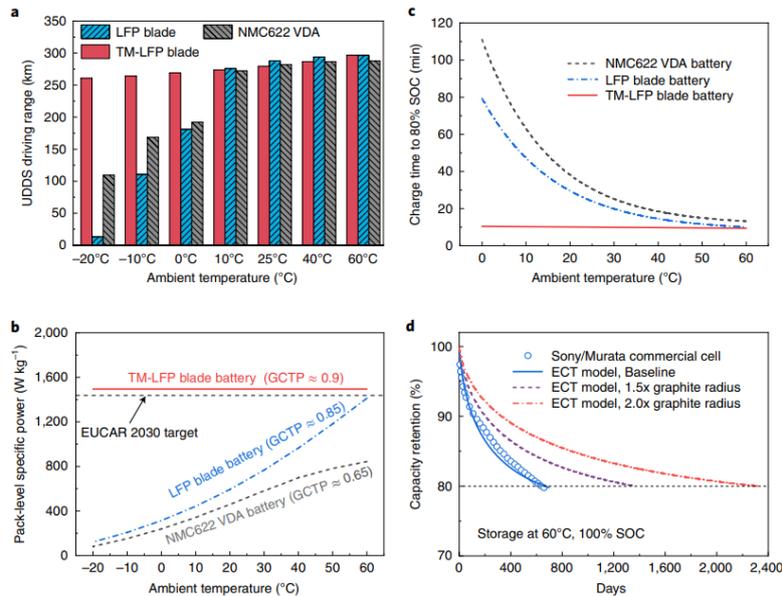


Figura 45, autonomia per tutte le condizioni climatiche, potenza notevole e ricarica rapida in 10 minuti con una batteria blade TM-LFP A–C, Confronti tra la batteria a lama TM-LFP con la normale batteria a lama LFP e la batteria prismatica NMC622 convenzionale (standard VDA-bEV2) in termini di: autonomia di sotto UDDS a diverse temperature ambiente per un veicolo elettrico con una batteria da 40 kWh composta da uno dei tre tipi di celle (UN); potenza specifica a livello di pacchetto al 10% SOC (B); e il tempo minimo per la ricarica da 0 a 80% SOC senza placcatura al litio (C). La batteria a lama TM-LFP viene preriscaldata dalla temperatura ambiente a 60 °C prima di un'operazione, che consuma l'1,35% di SOC per ogni aumento di temperatura di 10 °C (utilizzato per calcolare il SOC iniziale in Figura 45a; ad esempio, la batteria TM-LFP a 25 °C inizia al 95,3% SOC). La velocità di riscaldamento è di 1 °C al secondo e il tempo di riscaldamento è incluso nel tempo di ricarica della batteria TM-LFP mostrato in Figura 45c.d, La durata di calendario di una batteria LFP in grafite con particelle di grafite di diverse dimensioni a 60 °C e SOC al 100%. I simboli solidi rappresentano i dati sperimentali della letteratura su una cella commerciale e le linee sono risultati previsti da un modello di invecchiamento ECT calibrato [172].

Come notato sopra, il PF-MCR di una cella agli ioni di litio diminuisce drasticamente con la diminuzione della temperatura a causa del problema della placcatura al litio, portando ad un aumento del tempo di ricarica (da 0 a 80% SOC) da 30 minuti da 20 °C a 80 minuti a 0 °C per la normale cella a blade LFP. Elevando la temperatura della cella a 60 °C, la stessa cella LFP può resistere al protocollo più aggressivo di carica CV a 3,65 V durante tutto il processo e non produce alcuna placcatura al litio (Figura 45.f), riducendo il tempo di ricarica a 9,4 minuti. Se si utilizza il protocollo CCCV più standard alla velocità di 6C, sono comunque necessari solo 10,1 minuti (Figura 44.e). Ancora più importante, una ricarica così rapida può essere eseguita a tutte le temperature ambiente utilizzando l'approccio di ricarica riscaldata presentato nei nostri lavori recenti [181], [182]. Anche se la cella è inizialmente a -30 °C, il tempo totale di ricarica all'80% di SOC sarebbe di soli 10,9 minuti (1,5 minuti per il riscaldamento da -30 °C a 60 °C più 9,4 minuti per la ricarica). L'autonomia media per tutte le condizioni climatiche e facilmente estendibile tramite la ricarica rapida di 10 minuti, offerta dalla batteria TM-LFP, può consentire ai veicoli elettrici di abbattere i problemi legati all'autonomia. Si noti inoltre che la ricarica 6C delle batterie TM-LFP da 40 kWh richiede caricabatterie da 240 kW, che sono disponibili tramite Tesla V3 Supercharger Network o le stazioni di ricarica rapida da 350 kW recentemente installate da Electrify America. La batteria TM-LFP da 40 kWh per un veicolo elettrico supera già il costo dei veicoli ICE. In quarto luogo, la

temperatura elevata riduce notevolmente anche la necessità di raffreddamento della batteria e quindi semplifica o addirittura elimina il sistema di gestione termica della batteria (BTMS). Il bilancio termico di una cella di batteria può essere espresso matematicamente come:

$$I^2 * R = h * (T_{cell} - T_{amb}) \quad (4)$$

Il lato sinistro dell'equazione rappresenta la velocità di generazione del calore, con "I" la corrente e "R" la resistenza interna della cella, mentre il lato destro rappresenta la velocità di dissipazione del calore, con "h" il coefficiente di scambio termico, "T_{cell}" e "T_{amb}" rispettivamente la temperatura della cella e quella ambiente. Come mostrato nella Figura 45.b, la potenza di picco di 10 s (a tensione costante di 2,4 V) della cella LFP a 60 °C è circa il doppio di quella a 25 °C, il che significa che la resistenza interna della cella a 60 °C è circa la metà di quella a 25 °C. Pertanto, la generazione di calore si riduce della metà quando la temperatura della cella aumenta da 25 °C a 60 °C. D'altra parte, la forza trainante per la dissipazione del calore (T_{cella}–T_{amb}) viene ampliato a 35 °C (T_{cella} a 60 °C e T_{amb} a 25°C). Supponendo che un BTMS convenzionale possa mantenere la temperatura della cella a 30 °C (ovvero una differenza di temperatura di 5 °C per il raffreddamento) durante il funzionamento regolare, la strategia di funzionamento a 60 °C aumenta il termine T_{cell}–T_{amb} di sette volte. Insieme alla produzione di calore dimezzata, il valore di "h" per una batteria TM-LFP è ridotto a un quattordicesimo di quello di una batteria normale. In questo contesto, per un pacco batteria TM-LFP potrebbe essere sufficiente il raffreddamento aria, invece del raffreddamento attivo a liquido. Un BTMS così semplificato può migliorare ulteriormente la densità energetica a livello di pacco e ridurre i costi (ad esempio, un attuale sistema di raffreddamento a liquido rappresenta circa il 5% del peso del pacco batteria [185] e costa circa 250 dollari per un pacchetto da 60 kWh [186]).

2.5.1.3 DURATA DELLE BATTERY BALDE TM-LFP

In passato, si riteneva che le celle agli ioni di litio dovessero evitare di funzionare a temperature elevate per il timore di un degrado accelerato. Recentemente i ricercatori hanno rivelato che l'invecchiamento delle celle causato dall'alta temperatura dipende dal tempo trascorso dalla cella ad alta temperatura [181]. Una batteria TMLFP è esposta a 60 °C solo durante il funzionamento, ovvero una piccola frazione della durata di vita di un veicolo elettrico. Secondo l'American Automobile Association [187], gli americani trascorrono circa 51 minuti al giorno al volante percorrendo 31,5 miglia (una velocità media di 37 miglia all'ora); pertanto, il tempo di un veicolo elettrico su strada, o di una batteria TM-LFP a 60 °C, rappresenta solo il 3,5% (51 minuti su 24 ore in una giornata) della durata di vita di un veicolo. Si dovrebbe anche notare che i materiali LFP sono particolarmente adatti per il funzionamento ad alta temperatura, data la loro stabilità termica superiore. Il meccanismo di invecchiamento primario in una cella LFP è la crescita dell'interfase solido-elettrolita (SEI) sulle superfici della grafite, che è principalmente una funzione della temperatura, del SOC e del tempo. I dati di durata di calendario di una cella LFP in grafite commerciale ampiamente utilizzata da Sony [188], mostrano che con un SOC del 100%, ovvero lo scenario di crescita SEI più veloce, la cella a 60 °C ha ancora una durata (con una perdita di capacità del 20%) di 660 giorni.

Per una batteria TM-LFP, un tempo di funzionamento totale di 660 giorni a 60 °C rappresenta una durata di vita di 51 anni e 586.080 miglia (sulla base di 51 minuti di guida al giorno a una velocità media di 37 miglia all'ora). Poiché il tasso di crescita del SEI è proporzionale all'area BET della grafite [189], la durata di una batteria TM-LFP può essere ulteriormente migliorata utilizzando grafite con aree BET basse (ad esempio, particelle più grandi). In passato, la grafite con area BET bassa non veniva generalmente utilizzata nelle batterie dei veicoli elettrici, poiché un'area superficiale ridotta aumenta la resistenza al trasferimento di carica e le particelle più grandi portano a una maggiore resistenza alla diffusione. L'aumento della temperatura della cella da 20 °C a 60 °C può aumentare la cinetica di reazione della grafite di 12 volte e la diffusività allo stato solido della grafite di 5,6 volte, mitigando efficacemente gli effetti negativi dovuti a un'area BET ridotta. L'aumento della dimensione delle particelle di grafite ha un impatto minimo sull'autonomia di un veicolo

elettrico alimentato a batteria TM-LFP secondo il protocollo UDDS o US06 e una cella con due tempi il raggio di grafite a 60 ° C ha anche una potenza di picco migliore rispetto alla cella di base a 20 ° C. Per quanto riguarda la ricarica rapida, una cella con 1,5 volte il raggio della grafite può ancora essere caricata in sicurezza (senza placcatura al litio) con la corrente di 6C e la tensione di taglio di 3,65 V del protocollo CCCV a 60 ° C e impiega 10,3 minuti per caricarsi dallo 0 all'80% SOC, e la cella con il doppio del raggio di grafite può essere caricata all'80% di SOC in 11,8 minuti con una velocità di 6 C e una tensione di interruzione inferiore di 3,6 V (per evitare la placcatura al litio). Questi risultati dimostrano che la temperatura elevata di 60 ° C rende le prestazioni di una cella TM-LFP insensibile al raggio delle particelle di grafite. D'altra parte, la dimensione delle particelle di grafite ha un impatto considerevole sulla crescita del SEI a 60°C. Come mostrato nella Figura 45.d, la durata di calendario con una perdita di capacità del 20% della suddetta cella in grafite-LFP a 60 ° C e 100% SOC può essere prolungata a 1.368 giorni con un raggio di 1,5 volte superiore alla grafite, che, sulla base di una velocità media di 37 miglia all'ora, corrisponde a più di 1,2 milioni di miglia di guida per un veicolo elettrico alimentato a batteria TM-LFP. Se il raggio della grafite viene raddoppiato, la durata a 60 ° C e SOC al 100% aumenta ulteriormente fino a 2.315 giorni, corrispondenti a oltre due milioni di miglia.

Resta inteso che il ciclo della batteria può causare un ulteriore degrado dovuto all'inserimento e all'estrazione del litio (ad esempio, la rottura delle particelle di materiale attivo). Dahn et al [190], [191]. ha dimostrato che la perdita indotta dal ciclo è tuttavia ridotta alle alte temperature e che la perdita di capacità delle celle sottoposte a ciclo e conservazione quasi si sovrappone nel dominio del tempo a >40 ° C. Schimpe et al [192] hanno confrontato la perdita di capacità delle celle LFP Sony/Murata durante il ciclo e lo stoccaggio e hanno scoperto che la perdita indotta dal ciclo puro segue una dipendenza della radice quadrata da un ciclo completo equivalente (EFC). Estrapolando i loro dati (a 55 ° C) e assumendo 300 miglia per EFC, stimiamo una perdita di capacità aggiuntiva di circa il 10% dopo due milioni di miglia (~6.700 EFC). Anche aggiungendo questa perdita indotta dal ciclaggio, si prevede comunque che la batteria TM-LFP abbia un raggio di grafite doppio mantengono circa il 70% della capacità dopo due milioni di miglia, che è superiore a 6 volte la garanzia su molte batterie per veicoli elettrici commerciali (ad esempio, Tesla Model 3, 70% della capacità per otto anni o 120.000 miglia). La batteria TM-LFP offre quindi l'opportunità di utilizzare la grafite in aree a basso BET, consentendo contemporaneamente prestazioni elevate e lunga durata.

2.5.1.4 PROPRIETÀ CHIAVE DELLE BLADE LFP

La Figura 46 riassume i parametri prestazionali delle tre batterie precedenti: la batteria NMC622 VDA, la normale batteria blade LFP e la batteria blade TM-LFP. Grazie ai rapporti CTP migliorati, la batteria blade LFP fornisce un'energia specifica comparabile e una migliore densità di energia a livello di pacco rispetto alla batteria NMC convenzionale, offrendo un'autonomia media per i veicoli elettrici passeggeri a temperature calde; Le celle LFP possono anche essere caricate più velocemente delle celle NMC grazie a una tensione di interruzione inferiore, che aiuta a prevenire la placcatura al litio. La sfida principale per le batterie a blade LFP da utilizzare nei veicoli elettrici per passeggeri è la forte riduzione dell'autonomia alle basse temperature, insieme a un calo della potenza di picco e del PF-MCR. È progettata per funzionare a 60 ° C in qualsiasi condizione ambientale, la batteria TM-LFP non solo risolve i problemi a basse temperature ma aumenta ulteriormente la potenza della batteria e la capacità di ricarica rapida, garantendo un'adeguata autonomia abbinata a una ricarica rapida di 10 minuti in tutte le condizioni atmosferiche. La temperatura elevata semplifica inoltre il BTMS grazie a una riduzione di 14 volte della necessità di raffreddamento della batteria, che migliora ulteriormente l'efficienza del CTP e riduce i costi. Inoltre, l'elevata temperatura operativa con un tempo di esposizione limitato rappresenta un modo per ottenere contemporaneamente prestazioni elevate e una lunga durata e rende possibile l'utilizzo della grafite in aree a basso BET, che possono prolungare in modo prospettico la durata di un veicolo elettrico fino a oltre due milioni di miglia. Il mondo è attualmente al punto di svolta della massiccia penetrazione dei veicoli elettrici. La batteria a blade TM-LFP presenta un'autonomia adeguata per ricaricare facilmente in 10 minuti, e lo fa in tutti i climi. I ricercatori ritengono che una batteria TM-LFP sia una valida alternativa alle batterie NMC/NCA ad alta densità energetica o al trasporto di batterie

di grandi dimensioni (ad esempio, 100 kWh) a bordo per liberare i veicoli elettrici dai problemi di autonomia. Inoltre, la batteria LFP gode di vantaggi insuperabili in termini di sicurezza, costi e non contiene cobalto o nichel. Figura 46 mostra che la batteria TM-LFP può soddisfare tutti i principali criteri richiesti per i veicoli elettrici, presentando un enorme potenziale per l'adozione su larga scala nei veicoli elettrici per passeggeri del mercato di massa [172].

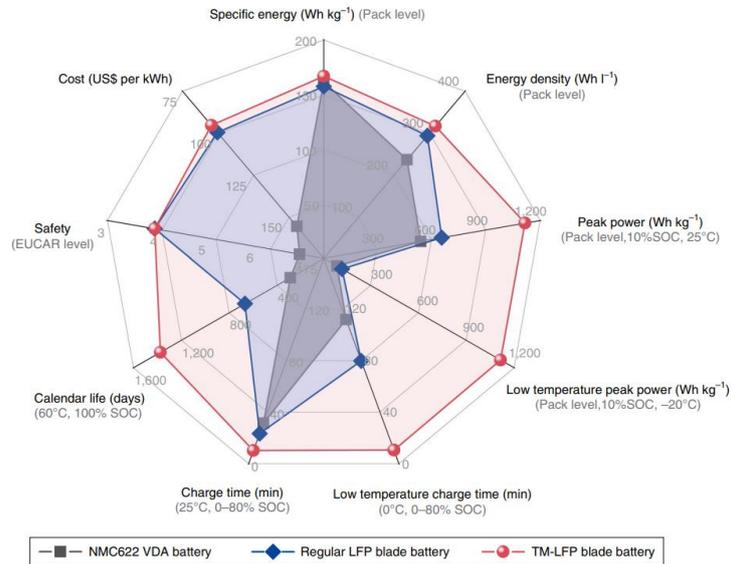


Figura 46, La batteria blade TM LFP soddisfa tutti i principali criteri richiesti per i veicoli elettrici del mercato di massa. Confronti tra la batteria a lama TM-LFP (rossa), la batteria a lama LFP normale (blu) e la batteria prismatica NMC622 (grigia, standard VDA-bEV2) in base a vari criteri di prestazione. Le celle hanno una capacità areale di 3 mAh cm⁻². L'energia e la potenza specifiche sono a livello di pacco, presupponendo un GCTP di 0,65 per la batteria NMC622, 0,85 per la normale batteria blade LFP e 0,9 per la batteria blade TM-LFP (con un sistema di gestione termica semplificato). Le temperature in questa figura si riferiscono alla temperatura ambiente. La batteria TM-LFP si riferisce alla cella con 1,5 volte il raggio di grafite. [176] per calendar life. I dati di sicurezza si basano sui livelli di sicurezza EUCAR [178]. Il costo della batteria [193] per una batteria NMC e [194] per una batteria LFP, mentre la batteria TM-LFP può ridurre ulteriormente i costi semplificando il sistema di gestione termica della batteria (~US\$250 per un pacco batteria da 60 kWh [186]) [172]

2.5.1.5 BATTERIE BALDE NEL MERCATO

Le celle blade si stanno sempre più diffondendo sul mercato, si riporta a tal proposito l'estratto dello studio "Feasibility of BYD blade batteries in electric vehicles" di Yiwen Shi " [195]. Le batterie a blade BYD sono ora utilizzate nei modelli della serie BYD Han e hanno attirato molti utenti. La Tabella 16 elenca diversi tipi di auto elettriche e le loro prestazioni. Il tempo di ricarica rapido per la serie BYD è inferiore rispetto a Tesla Model 3, Tesla Model Y e NIO ET7. Inoltre, considerando tutti i fattori insieme, la versione limitata BYD Han Qian Shan Cui da 610 km offre le migliori prestazioni complessive e il miglior rapporto qualità-prezzo, infatti l'uso delle batterie blade non aumenta il costo del veicolo. Entrambe le due auto della serie BYD hanno i loro vantaggi, tra cui: prezzi e coppia massima. Il confronto tra la batteria a blade BYD e la batteria NCM, può essere effettuato tramite la versione limitata Tesla Model Y e BYD Han Qian Shan Cui che hanno prezzi simili, ma la BYD ha prestazioni migliori in termini di accelerazione, autonomia, potenza massima e coppia massima. Secondo un sondaggio, la ricarica all'80% della BYD può essere effettuata in alta tensione in circa 25 minuti, invece per Tesla Model 3, la ne sono richiesti richiede circa 45-60 minuti [196]. La batteria a blade BYD compensa le carenze della bassa densità energetica della batteria al litio ferro fosfato. Gli utenti di auto elettriche sono più preoccupati per l'autonomia e i problemi di sicurezza, e la batteria a blade BYD trova un buon equilibrio tra questi due fattori. Tuttavia presenta ancora difetti e svantaggi legati alla velocità di ricarica e la sua autonomia non hanno ancora raggiunto lo stato ideale superando le NMC [197]. Sebbene la sua struttura speciale apporti molti vantaggi, causa anche problemi, come la riparazione a seguito di un urto

essendo la cella molto sottile. Infatti sotto l'impatto di forze esterne, è molto difficile garantire l'integrità del nucleo elettrico [198].

	BYD Han QianShanCui 610km limited version	BYD Han ChuangShi version 715 km	Tesla Model Y	Tesla Model 3	NIO ET7(75kWh)
Battery type	BYD blade battery	BYD blade battery	NCM	NCM/LFP	NCM
Price (RMB)	330,000	287,500	317,000	300,000	460,000
Time needed to accelerate from 0 to 100 km/h (s)	3.9	7.9	6.9	6.1	3.8
CLTC pure electric range (km)	610	715	545	556	530
Power consumption per 100km (kWh/100km)	14.9	13.5	12.7	12.5	16.2
Fast charging time (hours)	0.5	0.5	1	1	-
Maximum power(kW)	380	180	194	194	480
Maximum torque(N-m)	700	350	340	340	850

Tabella 16, .Confronto tra diversi tipi di auto elettriche [195]

2.5.1.6 PROGETTAZIONE BATTERIA BLADE

La cella blade mostra delle caratteristiche in termini di progettazione, della sicurezza e del costo che vengono approfondite nello studio “Beyond Lithium-Ion: The Promise and Pitfalls of BYD’s Blade Batteries for Electric Vehicles” di “Sakib Hasan Md. Shariful Islam , SM Abul Bashar , Abdullah Al Noman Tamzid , Rifath Bin Hossain , Md Ahsanul Haque, and Md. Faishal Rahaman” [199] di cui si riporta un estratto nei seguenti paragrafi.

Il suo design unico, l’elevata densità di energia, la maggiore durata e le migliori caratteristiche di sicurezza la rendono una scelta interessante per i produttori di veicoli elettrici. Sebbene la Blade Battery sia attualmente disponibile solo in Cina, ha il potenziale per diventare uno standard globale per le batterie dei veicoli elettrici, offrendo un'opzione più efficiente, duratura e sicura per i proprietari di veicoli elettrici.

La batteria Blade ha un design unico che elimina le celle delle batterie tradizionali. Invece, la batteria utilizza una serie di sottili fogli di litio ferro fosfato (LFP) che sono impilati insieme come un libro. Si riporta in aggiunta al report la figura 47 in cui si può osservare l’interno di una cella blade.

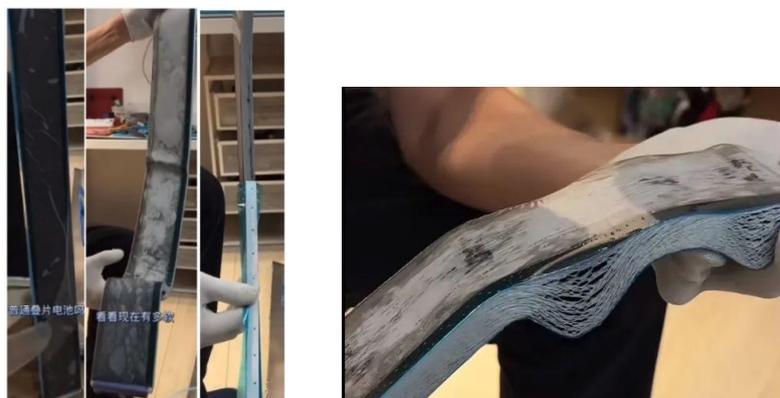


Figura 47, Interno di una cella blade [200], [201].

I fogli vengono quindi posizionati in una custodia metallica rettangolare riempita di elettroliti (figura 48). Il design della Blade Battery è uno dei vantaggi più significativi rispetto alle tradizionali batterie agli ioni di litio.

A differenza delle batterie convenzionali che utilizzano celle cilindriche o prismatiche, la Blade Battery utilizza un esclusivo design impilato che elimina la necessità di singole celle della batteria [202]. Questo design è più compatto ed efficiente e permette una facile integrazione nella struttura di un veicolo elettrico, come discusso al paragrafo 2.5.5.1.

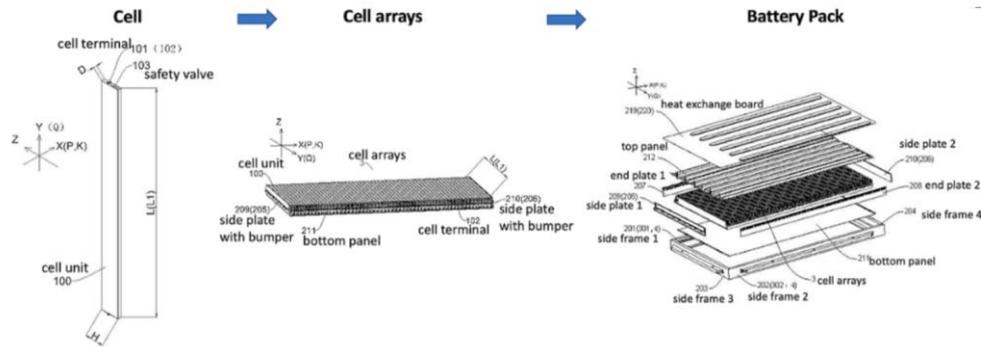


Figura 48. La progettazione strutturale di celle a lama, array di celle e pacchi batteria [199], [202].

In secondo luogo, il design sovrapposto della Blade Battery migliora la stabilità termica della batteria. Le tradizionali batterie agli ioni di litio sono soggette a surriscaldamento e instabilità termica, con conseguenti incendi ed esplosioni. Il design sovrapposto della Blade Battery riduce lo stress sulle celle della batteria, consentendo una batteria più stabile e affidabile [203]. Infine, il design sovrapposto della Blade Battery consente un'architettura della batteria più flessibile. La batteria può essere facilmente personalizzata per soddisfare le esigenze specifiche di differenti modelli di veicoli elettrici, consentendo una maggiore flessibilità di progettazione ed efficienza. Oltre al suo esclusivo design impilato, la Blade Battery ha molte altre caratteristiche innovative. Ad esempio, la batteria dispone di un sistema di gestione termica integrato che impedisce il surriscaldamento della batteria. La batteria dispone inoltre di una soluzione elettrolitica unica che ha meno probabilità di prendere fuoco rispetto agli elettroliti tradizionali delle batterie agli ioni di litio. Nel complesso, il design unico della Blade Battery è uno dei vantaggi più significativi rispetto alle tradizionali batterie agli ioni di litio. Il suo design impilato consente un design più compatto, efficiente e flessibile della architettura delle batterie, migliorando al tempo stesso la stabilità termica e la sicurezza. Queste caratteristiche rendono la Blade Battery un'opzione interessante per i produttori di veicoli elettrici che cercano una batteria più affidabile e sicura per i loro veicoli.

La sicurezza è una preoccupazione significativa per le batterie dei veicoli elettrici e la Blade Battery ha diverse caratteristiche di sicurezza che la rendono più sicura delle tradizionali batterie agli ioni di litio. La Blade Battery è caratterizzata da una migliore stabilità termica per via del suo design unico che previene la fuga termica ed è dotata di un sistema di gestione termica integrato che impedisce il surriscaldamento della batteria, che è la principale causa di incendi della batteria.

Le tradizionali batterie agli ioni di litio sono soggette a surriscaldamento e instabilità termica, di cui si parlerà in seguito nel paragrafo 3.1, con conseguenti incendi ed esplosioni. L'esclusivo design sovrapposto della Blade Battery riduce lo stress sulle celle, caratteristica di sicurezza della Blade Battery è la sua esclusiva soluzione elettrolitica. Gli elettroliti delle tradizionali batterie agli ioni di litio sono altamente infiammabili e prendono fuoco facilmente, anche in normali condizioni operative. La soluzione elettrolitica della Blade Battery è meno volatile rispetto agli elettroliti convenzionali, il che riduce il rischio di incendi e migliora la sicurezza generale della batteria. La Blade Battery dispone inoltre di un robusto sistema di gestione della batteria che aiuta a prevenire il sovraccarico, lo scaricamento eccessivo e i cortocircuiti. Il sistema di gestione della batteria monitora le prestazioni e la temperatura e può spegnere la batteria se rileva anomalie. Questa funzione aiuta a prevenire il verificarsi di situazioni pericolose e migliora la sicurezza generale della batteria. Infine, la Blade

Battery è stata sottoposta a rigorosi test di sicurezza per soddisfare i più elevati standard di sicurezza. La batteria è stata testata per la resistenza agli urti, allo schiacciamento e alla penetrazione e ha superato tutti questi test a pieni voti. Questi test garantiscono che la Blade Battery sia sicura e affidabile per i produttori e i consumatori di veicoli elettrici. Nel complesso, la stabilità termica migliorata, l'esclusiva soluzione elettrolitica, il robusto sistema di gestione della batteria e i rigorosi test di sicurezza della Blade Battery ne fanno una delle opzioni più sicure per i produttori di veicoli elettrici.



Figura 49. Test di penetrazione dei chiodi per NMC, LFP normale e batteria a lama [199], [202].

Queste caratteristiche di sicurezza rendono la Blade Battery un'opzione interessante per i produttori di veicoli elettrici che desiderano migliorare la sicurezza e l'affidabilità dei propri veicoli. Attualmente, la Blade Battery è basata su LFP. Rispetto alle batterie basate su NMC, in particolare alla NMC 811 ricca di Ni, la batteria LFP è notevolmente più sicura grazie alle sue proprietà elettrochimiche. Il test di penetrazione del chiodo BYD nella figura 49 indica che il design della Blade Battery offre un livello di sicurezza molto elevato. Le batterie NMC raggiungono facilmente la temperatura di rottura termica di 200°C se un chiodo perforante provoca un cortocircuito. La fuga termica si verifica quando viene prodotta una quantità significativa di ossigeno durante la penetrazione del chiodo. D'altra parte, i catodi LFP presentano polianioni fosfato con una struttura cristallina rigida difficile da abbattere. Anche a temperature superiori a 500°C, durante il test di penetrazione del chiodo viene emessa solo una piccola quantità di ossigeno [202]. Quando la pressione interna raggiunge un certo punto, le valvole di sicurezza che rilasciano elettroliti, gas e altre sostanze possono aiutare a fermare un'esplosione. Infine, la temperatura superficiale di una batteria LFP standard potrebbe essere inferiore a 240°C. Durante il test, la temperatura superficiale della cella della batteria Blade è rimasta inferiore a 60°C senza mostrare alcuna traccia di fumo, il che rappresenta un miglioramento significativo rispetto alle batterie NMC. La Blade Battery ha un'enorme superficie specifica, un insolito design ultra-lungo e una stabilità termica paragonabile all'LFP [202]. Di conseguenza, il calore creato dall'area cortocircuitata viene scaricato più facilmente ed è meno incline a propagarsi all'interno della cella. Rispetto alle versioni alternative delle batterie LFP o ternarie, un'unità a cella singola della Blade Battery è notevolmente più sicura.

2.5.1.7 COSTO

In termini di prezzo, la batteria LFP è meno costosa della batteria NMC. Per questo motivo, nonostante la loro autonomia operativa inferiore, le batterie LFP sono utilizzate nella maggior parte degli autobus elettrici ora sul mercato e nei primi veicoli elettrici in Cina. Rispetto ai tradizionali pacchi batteria LFP, il costo del pacco batteria può essere ridotto di un ulteriore 20% con l'aiuto di questo tipo di design Blade. Il prezzo sembrerebbe essere inferiore a 85 dollari per kWh, valore inferiore al costo previsto per i pacchi di LFP di CATL per la Tesla Model 3 in Cina (circa 100 dollari per kWh). Secondo l'attuale strategia della Cina, il pacco è più competitivo grazie al suo costo contenuto [204] ed è in grado di raggiungere 140 Wh/kg, consentendogli di beneficiare degli stessi sussidi della maggior parte delle batterie ternarie [199]. Infatti la politica attuale prevede che i sistemi di batterie LFP riceveranno meno sussidi a causa della bassa densità di energia (< 140Wh/KG). Il rapporto più recente indica che BYD e i suoi clienti hanno prenotato la capacità annuale di 8 GWh dell'impianto Blade Battery a Chongqing. Secondo una recente analisi della società di ricerca Wood

Mackenzie, prevede che il costo delle batterie scenderà al di sotto dei 100 dollari per kilowattora entro il 2024 [199].

2.5.2 STATO SOLIDO

Le batterie agli ioni di litio (LIB) sono molto significative in termini di dispositivi di accumulo di energia elettrochimica grazie alle loro notevoli caratteristiche come l'elevata densità di energia, il lungo ciclo di vita e il costo contenuto. Tuttavia, l'utilizzo di elettroliti liquidi nelle attuali LIB commerciali solleva problemi di sicurezza. La sfida principale affrontata dalle attuali LIB è aumentare la densità energetica garantendo al tempo stesso la sicurezza. Una soluzione promettente è l'utilizzo di batterie al litio a stato solido, che coinvolgono un anodo metallico di litio accoppiato con elettroliti solidi come l'elettrolita solido polimerico organico (SE), l'SE a base di solfuro e l'SE a base di ossido. Queste batterie allo stato solido hanno il potenziale per affrontare efficacemente le sfide sopra menzionate. Tuttavia, lo sviluppo di tali batterie è stato ostacolato da complessi problemi di interfaccia tra l'SE e l'anodo di litio metallico, a differenza degli elettroliti liquidi convenzionali. Questa tematica viene affrontata nel recente studio "Solid-state batteries encounter challenges regarding the interface involving lithium metal" di "Peipei He, Yong Tang, Zhouliang Tan, Changlong Lei, Zijun Qin, Yue Li, Yunjiao Li, Yi Cheng, Feixiang Wu, Zhenjiang He, Jianbo Zhao" [205].

2.5.2.1 ELETTROLITA SOLIDO

L'elettrolita allo stato solido (SSE) è uno dei componenti più importanti in una batteria a stato solido. Il tipo e le proprietà dell'elettrolita solido (SE) determinano le prestazioni della batteria a stato solido. I ricercatori hanno sviluppato vari tipi di SSE che vengono descritti di seguito. L'SE è composto da tre categorie principali: SE polimerici, SE inorganici e SE compositi. Tra questi, gli SE inorganici sono principalmente suddivisi in elettroliti di ossido ed elettroliti di solfuro, che sono attualmente le due direzioni di sviluppo degli SE inorganici. Tuttavia, negli ultimi anni anche gli elettroliti allo stato solido a base di alogenuri hanno ricevuto grande attenzione per la loro capacità di raggiungere una conduttività ionica di 10^{-3} Scm^{-1} a temperatura ambiente. La figura 50 riassume i diversi tipi di SSE attualmente in uso.

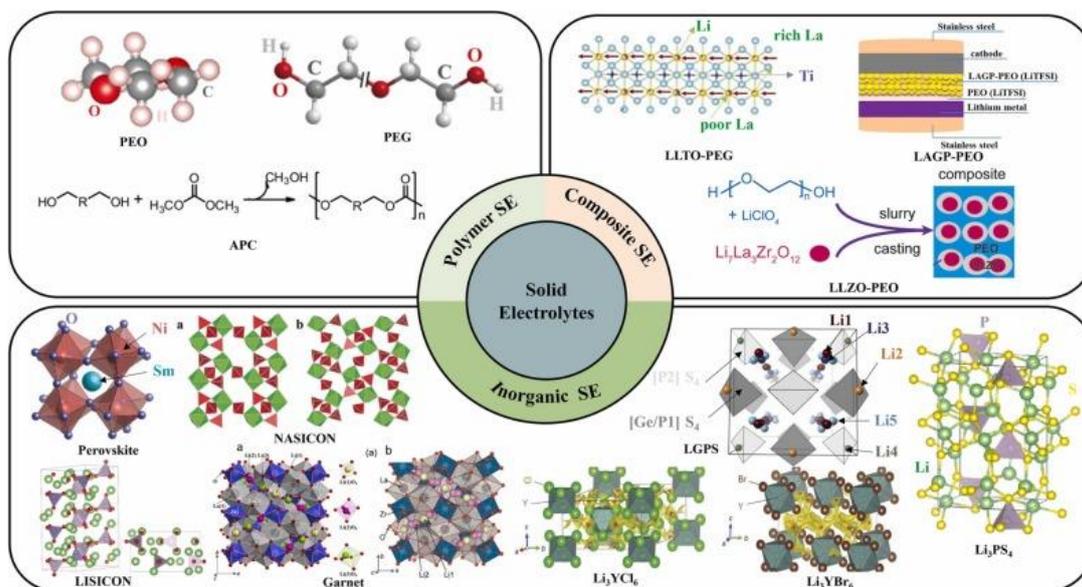


Figura 50. Rappresentazione schematica dei principali SE .PEO [206] , PEG [207] , APC [208] , LLTO-PEG [209] , LLZO-PEO [210] , LAGP-PEO [211] , LPS [212] , Li₃PS₄ [213] , Li₃YCl₆ e Li₃YBr₆ [214] , perovskite [215] , NASICON [216] , LISICON [217] , LLZO: (a) fase tetragonale [218] e (b) fase cubica [219]; [205]

Gli SSE inorganici beneficiano di molti altri vantaggi come stabilità elettrochimica, meccanica e termica superiore, assenza di perdite e possibilità di miniaturizzazione della batteria [193]. Gli SE a base di ossido

come $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) di tipo granato, $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ del tipo LISICON (Li Superioric Conductor), $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$ (A=Li e Na, M=Ge, Ti, Zr et al.) del NASICON (Na Superioric Conductor) tipo, ABO_3 (A=Ba o Ca, B=Ti) del tipo perovskite [220], [221], [222], [223], che mostrano una buona stabilità elettrochimica, ma una conduttività degli ioni di litio relativamente bassa [224]. Gli SE a base di solfuro sono costituiti dai sistemi binari (Li_3PS_4 e $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) e dai sistemi ternari come $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) e $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (Argyrodite) [225] con maggiore conduttività ionica del litio ($>10^{-3} \text{ S m}^{-1}$) [226], eccellenti proprietà meccaniche (moduli di Young $>18 \text{ GPa}$) [227] e resistenza al contorno trascurabile [228]. Tuttavia presenta alcuni inconvenienti, tra cui una finestra elettrochimica ristretta, una compatibilità limitata con i materiali catodici e la suscettibilità alla decomposizione e alla generazione di gas H_2S in ambienti umidi [229], [230]. Lo SSE emergente è l'alogenuro, che possiede un'elevata conduttività ionica, un'eccellente deformabilità meccanica e una notevole stabilità all'ossidazione, è un materiale promettente. Tuttavia, presenta anche alcuni inconvenienti, come la scarsa stabilità elettrochimica e la suscettibilità alla degradazione dell'umidità nell'aria [231]. Infatti, l'elevata mobilità ionica, la struttura cristallina aperta, le forti interazioni ioniche e l'effetto della temperatura sono le ragioni principali della maggiore conduttività degli elettroliti solforati allo stato solido rispetto ad altri elettroliti [232], [233], [234], [235], [236].

Gli SE polimerici presentano i vantaggi di: basso costo, facile sintesi e facilità di produzione su scala di massa e contatto dell'interfaccia tra SE organico e materiale dell'elettrodo, che è migliore di quello dell'SE inorganico a causa della natura morbida [237]. In base allo stato fisico e alla composizione, gli elettroliti polimerici possono essere suddivisi in tre categorie: elettrolita polimerico gel (GPE), elettrolita polimerico solido (SPE) ed elettrolita polimerico composito (CPE). Il GPE anche noto come PE plastificato, incorpora sia la proprietà diffusiva dei liquidi che la proprietà coesiva dei solidi e possiede maggiore sicurezza, maggiore densità di energia, migliore stabilità chimica, maggiore resistenza alla temperatura e intervalli di temperatura operativa più ampi, ma scarsa resistenza meccanica, scarsa conduttività ionica e alti costi di preparazione che ne ostacolano l'uso in applicazioni pratiche più ampie [238], [239]. Pertanto, si stanno ricercando materiali elettrolitici polimerici con elevata conduttività ionica e che migliorino le prestazioni delle batterie mediante il drogaggio con polimeri conduttivi. Un'altra tipologia sono gli SPE, che oltre a ridurre i costi di produzione migliorando il processo di preparazione per facilitare la loro applicazione commerciale, possiedono molte caratteristiche interessanti come variabilità della forma e leggerezza, maggiore sicurezza, buona stabilità termica, possono far fronte a un ampio intervallo di temperature e così via, tuttavia, i suoi problemi generali di conduttività ionica e stabilità del volume ne limitano l'applicazione [240]. Miglioramento della conduttività ionica dei polimeri convenzionali modificandoli o sviluppando strutture polimeriche completamente nuove. Inoltre, le prestazioni dei materiali elettrolitici solidi inorganici possono essere migliorate miscelandoli con polimeri per formare elettroliti solidi composti in grado di combinare i vantaggi di entrambi. Esistono una miriade di tipi di SE polimerici e i polimeri SE attualmente studiati sono classificati in base alla struttura della matrice dei polimeri, come poli ossido di etilene (PEO), poli acrilonitrile (PAN), poli metil metacrilato (PMMA) e poli alcol vinilico (PVA) [241], [242], [243], [244]. Gli SE composti sono un altro elettrolita importante, sviluppato da un elettrolita solido inorganico e da un elettrolita solido organico, che combina i vantaggi di entrambi. Gli SE composti sono composti principalmente da un corpo polimerico flessibile, sale di litio disciolto e un riempitivo inorganico rigido, che ha un'elevata conduttività degli ioni di litio e stabilità elettrochimica, ed è l'attuale obiettivo della ricerca [245].

2.5.2.2 DENDRITE DI LITIO

I dendriti di litio sono litio metallico dendritico formato quando gli ioni di litio vengono ridotti nel processo di ricarica delle batterie al litio. La crescita dei dendriti darà origine ai seguenti cinque ostacoli fatali: cortocircuito della cella, reazioni avverse aggravate, evoluzione del Li morto dai dendriti, aumento della polarizzazione e grande cambiamento di volume [246]. La generazione di litio morto è uno dei motivi per cui l'efficienza coulombiana della cella del tempo diminuisce [247]. Nel processo di carica e scarica della batteria, soprattutto nel caso in cui il litio sia difficile da depositare in modo uniforme, una parte di litio potrebbe depositarsi in un

punto non favorevole alla successiva conduzione elettronica, perdendo così il contatto elettronico con l'elettrodo, formando il così- chiamato "litio morto". Questa parte del litio morto non partecipa più al ciclo di carica/scarica e non può rilasciare energia elettrica. Pertanto, anche se durante la carica viene ridepositata la stessa quantità di litio metallico, la quantità di litio effettivamente partecipante alla scarica viene ridotta a causa della presenza di litio morto, che riduce l'efficienza Coulombiana [248]. Sebbene il meccanismo di formazione dei dendriti di litio negli elettroliti allo stato solido non sia noto, è stato anche ipotizzato che, ad esempio, si formino una piccola densità di impaccamento, una bassa conduttività ionica nel confine di grano (GB), una piccola conduttività elettronica degli elettroliti sfusi, superfici casuali e difetti di massa. Durante la preparazione dell'SSE, parti molli negli SSE compositi e scarso contatto interfacciale solido-solido tra SSE e Li metallo [249]. Per gli SE polimerici, la loro natura morbida difficilmente impedisce la formazione di dendriti. Mentre nell'SE inorganico, il meccanismo di formazione del dendrite è sofisticato e il difetto della microstruttura, la densità relativa, la conduttività elettronica e la densità di corrente sono considerati le cause della formazione del dendrite del litio. Tuttavia, in uno studio recente, McConohy et al. dimostrato attraverso esperimenti con sonde in situ e analisi statistiche che il cracking localizzato su scala nanometrica è la causa principale della generazione di dendriti di litio [205], [250].

2.5.2.3 SINTESI E PROSPETTIVE FUTURE DELLE BATTERIE ALLO STATO SOLIDO

La relazione tra dendriti di litio, reazioni interfacciali e contatti fisici interfacciali è interconnessa. È una relazione complessa in cui le reazioni interfacciali possono contribuire alla formazione di dendriti di litio e la presenza di dendriti di litio può a sua volta influenzare le reazioni interfacciali, che possono stimolare la crescita dei dendriti di litio. Fattori come il trasporto ionico irregolare e la formazione di nuclei cristallini durante le reazioni interfacciali promuovono lo sviluppo dei dendriti di litio. La formazione di dendriti di litio aumenta la superficie dell'elettrodo e migliora il contatto tra l'elettrolita e l'elettrodo, accelerando così la velocità di reazione interfacciale. Tuttavia, è importante notare che i dendriti di litio possono anche causare danni allo strato interfacciale, con conseguente decomposizione dell'elettrolita e instabilità nelle reazioni dell'interfaccia. Questi strati interfacciali o prodotti solidi possono interrompere il contatto diretto tra l'elettrolita e l'elettrodo, determinando un contatto fisico interfacciale incompleto, interrotto o ostacolato. Ciò può ridurre la velocità di trasferimento degli ioni tra l'elettrolita e l'elettrodo, influenzando in definitiva le prestazioni e la durata della batteria. La SE abbinata a un anodo metallico al litio è un'opzione di batteria molto promettente grazie alle sue eccellenti caratteristiche di sicurezza e all'elevata densità di energia. Tuttavia, lo sviluppo di questa tecnologia deve affrontare sfide legate a problemi di interfaccia, tra cui la formazione di dendriti di litio, reazioni interfacciali e problemi di contatto fisico.

Gli elettroliti allo stato solido sono visti come una soluzione promettente per affrontare vari problemi di sicurezza associati agli elettroliti non acquosi, come perdite, stabilità chimica limitata e infiammabilità. Tuttavia, la loro bassa conduttività ionica, la suscettibilità al litio metallico e l'interfaccia inadeguata con il litio metallico pongono ostacoli significativi verso la loro diffusa adozione nelle batterie al litio metallico. E anche salvaguardare efficacemente il litio metallico durante l'intero processo di produzione, imballaggio, assemblaggio delle celle e stoccaggio è di fondamentale importanza. Non è stata ottenuta un'elevata efficienza Coulombiana >99,9% dopo 1.000 cicli a una densità di corrente relativamente elevata ed è urgentemente necessario affrontare i seguenti problemi:

- 1) Stabilità dell'interfaccia: la stabilità dell'interfaccia tra l'anodo di litio metallico e l'elettrolita a stato solido è una sfida cruciale nelle batterie a stato solido. La ricerca futura può concentrarsi sulla ricerca di nuovi materiali o rivestimenti di interfaccia per migliorare la stabilità dell'interfaccia tra il litio metallico e l'elettrolita allo stato solido, sopprimendo la crescita di dendriti di litio e la decomposizione dell'elettrolita allo stato solido.
- 2) Soppressione delle dendriti di litio: durante il processo di carica-scarica, gli anodi di litio metallico possono subire una crescita di dendriti, con conseguente decadimento della capacità e problemi di

sicurezza. La ricerca futura può essere dedicata alla ricerca di nuovi materiali nanostrutturati, materiali porosi o additivi per promuovere la deposizione uniforme del litio, sopprimere la formazione di dendriti e quindi migliorare la durata del ciclo e la sicurezza della batteria.

- 3) Materiali anodici composti ricchi di litio-metallo: oltre al litio metallico puro, i ricercatori possono esplorare l'uso di composti metallici ricchi di litio come materiali anodici alternativi. Questi materiali mostrano una maggiore capacità di accumulo del litio e una minore tendenza alla crescita dendritica, consentendo una maggiore densità di energia e una maggiore sicurezza nelle batterie a stato solido.
- 4) Ingegneria dell'interfaccia: il controllo tecnico dell'interfaccia tra l'anodo metallico di litio e il catodo nelle batterie allo stato solido può migliorare le prestazioni della batteria e la durata del ciclo. La ricerca futura può concentrarsi sulla progettazione e costruzione di strati di interfaccia con eccellenti proprietà di trasporto di ioni ed elettroni per migliorare i tassi di diffusione degli ioni di litio e l'efficienza di trasferimento di carica all'interfaccia.
- 5) Tecniche diagnostiche dell'interfaccia degli elettrodi: sviluppo di tecniche diagnostiche avanzate dell'interfaccia degli elettrodi in grado di monitorare e valutare la stabilità dell'interfaccia e il comportamento elettrochimico tra l'anodo di litio metallico e l'elettrolita allo stato solido in tempo reale. Ciò contribuirà ad approfondire la comprensione delle proprietà fisico-chimiche dell'interfaccia e fornirà indicazioni per ottimizzare la progettazione e le prestazioni delle batterie a stato solido.

In sintesi, le direzioni future della ricerca per gli anodi di litio metallico nelle batterie a stato solido includono il miglioramento della stabilità dell'interfaccia, la soppressione della crescita dei dendriti del litio, la ricerca di nuovi materiali alternativi e il progresso dell'ingegneria dell'interfaccia e delle tecniche diagnostiche. Le scoperte in queste aree permetteranno lo sviluppo della tecnologia delle batterie a stato solido, ottenendo una maggiore densità di energia, una maggiore durata del ciclo e una maggiore sicurezza [205].

2.5.3 TECNOLOGIE ALTERNATIVE

Le tendenze future sono state individuate dal rapporto “Alternative Battery Technologies Roadmap 2030+” di “Fraunhofer ISI” [9] viene illustrata una panoramica delle tecnologie alternative delle batterie, di cui in viene riportato in seguito un estratto.

Molte delle proprietà del litio sono vantaggiose per la progettazione delle batterie e hanno portato alla creazione della tecnologia delle batterie agli ioni di litio (LIB) insieme ad altri sistemi come le batterie al piombo acido (PbA) o al nichel-metallo idruro (NiMH). Il litio è leggero (peso specifico), piccolo (raggio ionico) e ha un potenziale dell'elettrodo molto basso (rispetto all'elettrodo a idrogeno standard / SHE, indicato in tabella 17), quindi è disponibile un'ampia gamma di materiali per elettrodi potenziali con elevata capacità specifica e alta tensione ottenibile, a livello di cella. Sebbene non esistano elettroliti adatti e intrinsecamente stabili per la maggior parte delle combinazioni di elettrodi, è possibile ottenere un funzionamento stabile con elettroliti organici.

Sistemi di batterie alternativi alle LIB, sono concepibili in diversi modi:

- 1) Utilizzando reazioni di legatura o conversione o deposizione sugli elettrodi.
- 2) Elettrodi completamente diversi, ad esempio: ossigeno gassoso al catodo.
- 3) Utilizzando altri elementi/ioni portatori di carica.

Tuttavia, molte delle alternative al Li hanno un potenziale di elettrodo meno favorevole o un raggio ionico più ampio (Tabella 17). Sebbene entrambi i parametri non descrivano direttamente le prestazioni di questi ioni nelle batterie, sono indicatori della tensione della cella che può essere raggiunta e del volume richiesto per la conservazione.

Element, ion	Ionic radius (pm)	Potential vs. SHE (V)
Aluminum, Al ³⁺	54	-1.66
Magnesium, Mg ²⁺	72	-2.37
Zinc, Zn ²⁺	74	-0.76
Lithium, Li ⁺	76	-3.04
Vanadium, V ²⁺	79	-1.18
Calcium, Ca ²⁺	100	-2.87
Sodium, Na ⁺	102	-2.71
Potassium, K ⁺	138	-2.93

Tabella 17, raggio ionico e potenziale di elettrodo dei differenti ioni [9].

Tuttavia, molti dei possibili sistemi di batterie alternativi potrebbero essere molto interessanti per applicazioni specifiche. Oltre alle proprietà fondamentali degli ioni, è necessario trovare soluzioni tecniche realizzabili nella pratica a tutti i livelli e nelle fasi del ciclo di vita di una batteria: materiali attivi ed elettroliti adeguati con elevata cinetica e stabilità, processi di produzione scalabili e strategie per la gestione delle batterie dopo la fine della loro vita.

Vengono discusse le tecnologie alternative delle batterie che sembrano promettenti per una o più applicazioni, dove le promesse coprono diverse dimensioni come prestazioni, aspetti economici ed ecologici. Inoltre, questa tabella di marcia si concentra sugli sviluppi a lungo termine e, di conseguenza, su batterie che non sono ancora state commercializzate. Sulla base di approfondimenti provenienti da precedenti roadmap [251] e dalla letteratura saranno presentate tecnologie di ioni metallici (Me-ion), metallo-zolfo (Me-S), metallo-ione batterie ad aria (Me-air) e a flusso redox (RFB) e sotto tecnologie selezionate (Tabella 18)[9].

Focus battery technology groups	Focus battery technologies
Me-ion	<ul style="list-style-type: none"> ▪ SIB ▪ SIB Salt ▪ MIB ▪ ZIB ▪ AIB
Me-S	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Li-S ▪ Na-S RT ▪ Na-S HT
Me-air	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Li-air ▪ Zn-air
RFB	No specific focus

Tabella 18, Panoramica delle tecnologie alternative delle batterie che costituiscono il fulcro di questa tabella di marcia [9].

2.5.3.1 BATTERIE AGLI IONI METALLICI

Le batterie Me-ion sono sistemi per l'accumulo di energia elettrochimica in cui gli ioni si spostano avanti e indietro tra gli elettrodi negativi e positivi durante la scarica e la carica [252]. Solitamente sono costituiti da un particolare materiale catodico e da un materiale anodico, ciascuno tipicamente depositato su un foglio metallico collettore di corrente. I due elettrodi sono separati da un separatore microporoso, mentre il trasporto degli ioni è consentito da un elettrolita tipicamente liquido. Le batterie Me-ion possono essere considerate all'avanguardia in molte applicazioni, di cui le LIB sono le rappresentative più conosciute, ma non le uniche. Le altre batterie Me-ion seguono lo stesso principio shuttle delle LIB, ma utilizzano metalli come sodio, alluminio, zinco o magnesio invece del litio. Sebbene il modo in cui è costruita una cella sia abbastanza simile quando vengono utilizzati metalli diversi, i sistemi di batterie risultanti differiscono in termini di indicatori chiave di prestazioni (KPI) riscontrabili in Tabella 17 e possono quindi essere utilizzati in diverse applicazioni specifiche [9].

2.5.3.2 BATTERIE METALLO-ZOLFO

Lo zolfo può reagire con Li, Na, Mg e altri metalli per formare solfuri metallici, rendendolo un materiale attivo catodico promettente, a basso costo e altamente abbondante. Le batterie Me-S utilizzano in genere anodi metallici (in forma fusa o solida) e liquidi (batterie Me-zolfo a temperatura ambiente) o elettroliti solidi (batterie Me-zolfo ad alta temperatura. Oltre alle batterie Me-S ad alta temperatura (HT). In futuro saranno probabili anche batterie Me-S a temperatura ambiente (RT). A causa della bassa conduttività elettronica dello zolfo, il materiale richiederà la funzionalizzazione in concetti a temperatura ambiente, ad esempio mediante l'inclusione in una matrice di carbonio conduttiva di celle di batteria con litio metallico o l'anodo di Na promette elevate densità di energia gravimetrica. La stabilità e le prestazioni energetiche di tali sistemi, tuttavia, pongono gravi sfide. Lo sviluppo di componenti della cella idonei come elettroliti, membrane e carboni specializzati è un prerequisito per la futura commercializzazione. I concetti ad alta temperatura che utilizzano zolfo e sodio fusi sono già stati commercializzati, ma richiedono una configurazione di sistema speciale con riscaldamento esterno e componenti ceramici [9].

2.5.3.3 BATTERIE METALLO-ARIA

Le batterie Me-air sono costituite da un elettrodo metallico (ad esempio litio o zinco), un elettrolita e l'elettrodo a diffusione di gas (GDE), che consente l'erogazione del componente di ossigeno attivo dall'aria circostante o da un serbatoio di ossigeno. L'energia elettrica risulta da una reazione chimica tra il metallo e l'ossigeno. Pertanto, la capacità della cella è definita principalmente dal metallo utilizzato. I principali vantaggi delle batterie Me-air sono la densità energetica teoricamente elevata e il potenziale basso costo. Una serie di sfide tecnologiche lungo l'intero spettro di progettazione delle celle comportano importanti svantaggi per il funzionamento stabile della cella (durata del ciclo, efficienza), che devono ancora essere superati [9].

2.5.3.4 BATTERIE A FLUSSO REDOX

Le batterie a flusso Redox (RFB) sono costituite da due serbatoi di elettroliti, in cui l'energia elettrica viene immagazzinata sotto forma di coppie redox, tipicamente in una soluzione acquosa. Una cella della batteria, attraverso la quale vengono pompati gli elettroliti, converte l'energia elettrica in energia chimica e viceversa. Esistono diversi sistemi redox chimici per gli RFB, tra i quali il vanadio/vanadio è il sistema elettrochimico più maturo. L'elevata stabilità del ciclo e i materiali elettrolitici facilmente riciclabili sono vantaggi degli RFB [9].

3 SICUREZZA NELLE BATTERIE

Il forte aumento del numero di veicoli elettrici aumenta la probabilità di incidenti che possano includerli causando danneggiamenti alla batteria. L'elemento più pericoloso in termini di sicurezza dei veicoli elettrici è la batteria in quanto è composta da elementi fortemente reattivi. In questo capitolo si vogliono discutere i problemi di sicurezza delle batterie LiB presentando il fenomeno della fuga termica ed i vari meccanismi che riconducano al fenomeno. Si discutono anche i sistemi di mitigazione, i dispositivi di protezione, la gestione termica, le strategie di gestione meccanica ed il controllo del fuoco.

Vengono discusse nel capitolo anche misure di prevenzione, di cui ne è un esempio la limitazione sullo stato di carica delle celle posto al 30% per il trasporto, valutando gli effettivi vantaggi in termini di temperature inferiori di picco durante una fuga termica, temperatura superiore di innesco della fuga termica e rischio di incendio. Inoltre si presentano formulazioni per il calcolo delle sovrappressioni, illustrando gli intervalli di concentrazione dei gas infiammabili rilasciati dalle batterie in una fase incidentale. Sono trattati i gas rilasciati dalle batterie a diversi stati di carica valutando come influisca la quantità delle sostanze rilasciate, vengono mostrati i valori di sostanze come l'acido fluoridrico HF ed il trifluoruro di fosforile POF₃.

Saranno presentati gli incendi di batterie in veicoli elettrici analizzando gli impatti termici, meccanici ed abusi elettrici che possono verificarsi sui veicoli elettrici e sono discussi i valori di rilascio di calore di diversi veicoli con differenti alimentazioni. Infine, vengono presentati i test di abuso da effettuare sulla cella finalizzati a valutarne il comportamento in condizioni incidentali valutare la sicurezza della stessa.

3.1 PROBLEMI DI SICUREZZA DELLE LIB

Le batterie LiB sono caratterizzate da problemi di sicurezza come discusso in precedenza, lo studio "A critical review of lithium-ion battery safety testing and standards" di "Joris Jaguemont, Fanny Bard'e" di cui si riporta un estratto analizza nel dettaglio gli incidenti [253].

3.1.1 PROBLEMI DI SICUREZZA

Generalmente, quando una batteria LiB funziona, viene generata una notevole quantità di calore da tre fonti principali: il calore di polarizzazione, il calore reversibile e il calore di joule [254]. Maggiore è la velocità di carica o scarica, maggiore è il calore generato dalla batteria [255], il che porta ad un aumento della temperatura interna della cella. Ciò può essere dannoso poiché la ricarica rapida è diventata un fattore molto importante da considerare per lo sviluppo e la sicurezza della batteria [256]. Inoltre, se il gradiente termico del LiB supera l'intervallo di temperatura raccomandato, possono verificarsi gravi degrading e pericoli che portano a problemi di sicurezza. Al fine di mantenere la cella in un ambito di temperatura sicuro, sono stati sviluppati sistemi di gestione termica della batteria (BTMS) per un migliore controllo della temperatura dei sistemi LiB [257], [258], [259].

Tuttavia, se il calore generato dalla batteria non viene evacuato con successo, la temperatura della cella aumenta e possono innescarsi reazioni parassite indesiderate che causano la fuga termica (TR). A seconda del livello dello stato di carica (SoC) [260] o dell'involucro della cella (ad esempio, prismatico o cilindrico [261]), le reazioni interne della cella avranno un risultato molto più incontrollabile. Inoltre, a livello di modulo (o pacco) esiste un rischio maggiore di propagazione dell'incendio [262]. La Figura 51 illustra le reazioni esotermiche a cascata di un LiB quando la temperatura interna aumenta. In generale, le reazioni principali possono essere descritte come [263]:

- 1) >90 °C: l'interfaccia solido-elettrolita (SEI) e il sale conduttore iniziano a decomporsi e a reagire con il solvente che compone l'elettrolita liquido [263].

- 2) $>120\text{ }^{\circ}\text{C}$: lo strato di passivazione SEI si rompe e il litio intercalato nell'anodo reagisce di conseguenza con l'elettrolita. Ciò genera la produzione di calore e gas di C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_6 [263], [264]. Parallelamente l'elettrolita vaporizza aumentando la pressione interna della cella fino all'apertura della valvola di sicurezza. Questo fenomeno può verificarsi a circa $120\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ [263], [264].
- 3) $>130\text{ }^{\circ}\text{C}$: il separatore si scioglie e i due elettrodi si collegano provocando un cortocircuito interno [263], [264].
- 4) $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$: il materiale del catodo si decompone e inizia a rilasciare gas [263], [264] ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ per LCO, NCA, NMC, LMO e LFP, rispettivamente [265]). A partire da circa $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, il processo esotermico della cella accelera l'autoriscaldamento e produce un TR. Vengono generati gas violenti e rilascio di particelle [263], [264]. I ricercatori hanno identificato che il carbonato di etilene si decompone in anidride carbonica e ossido di etilene [266], [267] che possono portare alla generazione di calore e ad un aumento della pressione all'interno della cella.
- 5) $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$: la decomposizione esotermica dell'elettrolita rimanente avviene tra 200 e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [263], [264].

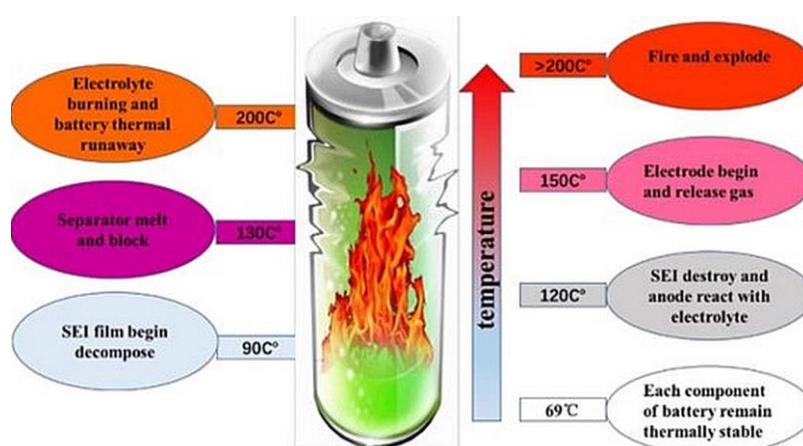


Figura 51 . L'instabilità termica di una cella cilindrica LCO all'aumentare della temperatura [265] .

A questo punto, la temperatura della cella aumenta enormemente a causa delle reazioni parassite. Avviene un'ulteriore decomposizione dei catodi di ossido metallico e la produzione di ossigeno (O_2), che reagisce con l'elettrolita producendo CO_2 e H_2O [263], [264].

Come si può vedere, le LiB soffrono di problemi di sicurezza. In effetti, la temperatura di un sistema LiB deve essere controllata in modo efficiente, altrimenti si verificherebbero danni irreversibili che possono portare a una fuga termica.

3.1.2 FENOMENO DELLA FUGA TERMICA

La fuga termica è un evento che accade quando un guasto elettrico, termico o meccanico innesca un aumento della temperatura a livelli critici [262]. Infatti, quando una LiB è esposta a condizioni di abuso, supera un punto critico al di sopra del quale il sistema elettrochimico diventa instabile. Ciò porta al fallimento interno del LiB e infine al TR, come spiegato in precedenza.

La Figura 52 illustra la tipica evoluzione della temperatura di una cella durante TR [262], [268]. Quando la generazione di calore della cella è ad una velocità superiore a quella che può dissipare, le reazioni esotermiche avvengono in condizioni di tipo adiabatico e la temperatura della cella, rappresentata dalla linea curva in Figura 52, aumenta rapidamente (tra $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). L'aumento della temperatura della cella raggiunge ulteriormente un punto in cui si verificano reazioni indesiderabili a cascata autosufficienti (rottura del SEI,

fusione del separatore, ecc.) anziché il processo galvanico desiderato [264], [269]. Ciò crea ancora più calore da generare e può produrre in sequenza incendio, deformazione o sfogo e, infine, TR [264], [269].

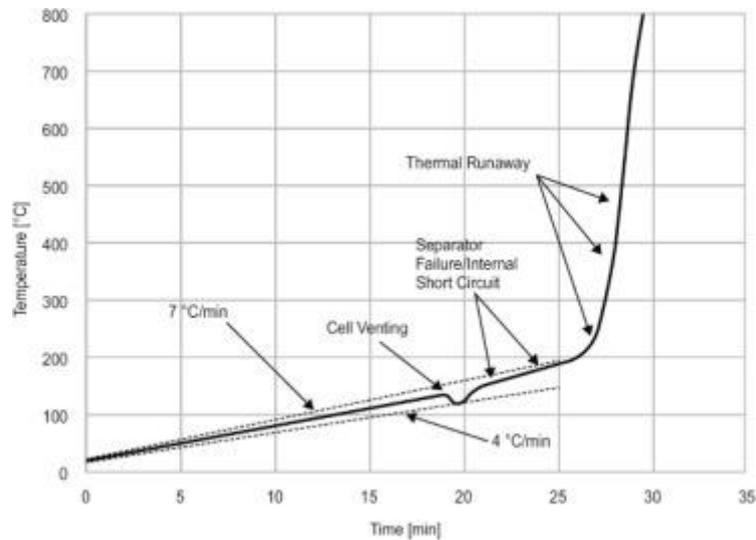


Figura 52 . Un esempio illustrativo di una curva di temperatura TR [268] .

Tre tipi di condizioni di abuso possono causare TR in una LiB. La Figura 53 illustra queste condizioni [269]. Il primo è il danno meccanico al LiB che provoca cortocircuiti e/o penetrazione d'aria nella cella. Il secondo è l'abuso elettrico in cui il calore prodotto accelera una condizione di abuso termico, che è la terza tipologia che da origine al TR. In una condizione di abuso termico, il LiB subisce un elevato aumento della temperatura interna e quindi subisce TR. La caratterizzazione e i recenti progressi dei diversi test sulle condizioni di abuso saranno dettagliati nella sezione successiva.

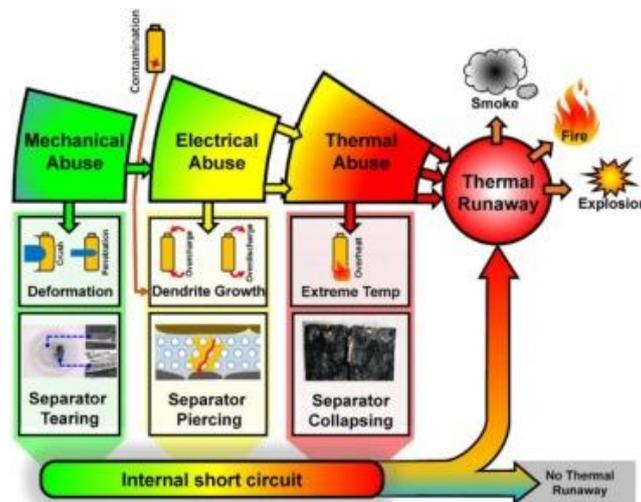


Figura 53. L'instabilità termica provoca in un LiB [269] .

L'argomento verrà approfondito nel dettaglio nel successivo paragrafo tramite l'analisi FMMEA e mostra i metodi di test per simulare la condizione di abuso [253].

3.1.3 FUGA TERMICA IN UNA CELLA DI UNA BATTERIA

Si riporta l'estratto dell'articolo "Environmental pressure effects on thermal runaway and fire behaviors of lithium-ion battery with different cathodes and state of charge" di "Mingyi Chena, Dongxu Ouyang, Jingwen Weng, Jiahao Liuc, Jian Wang" [270].

La fuga termica e il processo di incendio dei LIB sono mostrati in Figura 54. Quando il tasso di generazione del calore di LIB è significativamente superiore al tasso di dissipazione del calore, la fuga termica viene facilmente attivata. Una serie di reazioni esotermiche autoacceleranti, tra cui la decomposizione dell'interfase dell'elettrolita solido (SEI), la decomposizione ossidativa dell'elettrolita, la decomposizione del catodo e dell'anodo e le loro reazioni di interazione si verificano all'interno dei LIB. Durante il processo di fuga termica, il contenuto di calore della batteria continua ad accumularsi e la temperatura aumenta rapidamente. In questo modo, all'interno della batteria viene generata una grande quantità di combustibili decomposti e prodotti gassosi. Queste reazioni chimiche fanno sì che la temperatura interna della batteria sia molto elevata e che la pressione interna aumenti gradualmente. Quando la pressione interna si accumula eccessivamente, si apre la valvola di sicurezza rilasciando una grande quantità di gas e combustibili viene espulsa dalla batteria, provocando incendi ed esplosioni.

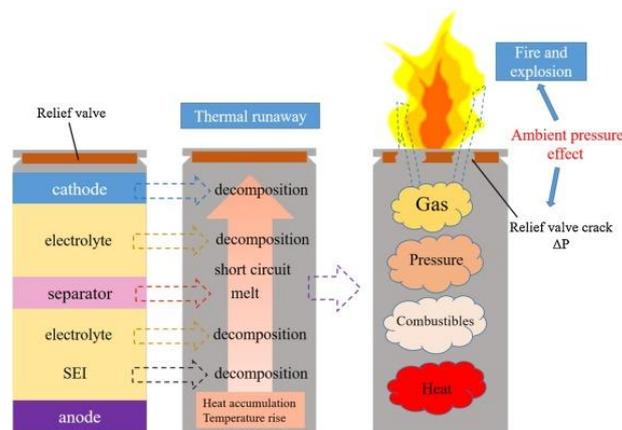


Figura 54, Fuga termica e processo di incendio di LIBs [270]

3.2 MECCANISMO DI FALLIMENTO, MITIGAZIONE E PROTEZIONE DI UNA BATTERIA LIB

Nei prossimi paragrafi si approfondiscono le tematiche presentate al paragrafo 3.1 tramite un estratto dello studio "Cause and Mitigation of Lithium-Ion Battery Failure" di "Muthukrishnan Kaliaperumal, Milindar S. Dharanendrakumar, Santosh Prasanna, Kaginele V. Abhishek, Ramesh Kumar Chidambaram, Stefan Adams, Karim Zaghbi and M. V. Reddy" [271], che illustra i meccanismi di fallimento, sistemi di mitigazione, dispositivi di protezione, la gestione termica, le strategie di mitigazione meccanica ed il controllo del fuoco.

3.2.1 MECCANISMO DI FALLIMENTO DI UNA LIB

Per studiare le modalità di guasto nelle LiB, è essenziale studiare il processo, la causa, il risultato e il meccanismo di un particolare guasto che influenzerà le prestazioni del sistema. L'analisi degli effetti dei metodi di guasto (FMMEA) è un metodo simmetrico che prevede l'identificazione di tutte le probabili modalità di guasto e dei loro meccanismi. Tuttavia, la caratteristica principale di questo metodo è la sua capacità di coinvolgere anche il punto di vista della fisica del guasto (POF) per valutare l'affidabilità a ogni livello, sia esso di sistema, sottosistema o componente. Ciò offre un vantaggio rispetto all'analisi degli effetti della modalità di guasto (FMEA), in cui vengono considerati solo i metodi e non le ragioni o il percorso che hanno portato al particolare guasto [272]. I meccanismi abituali che portano al guasto sono di natura fisica, chimica, elettrica e meccanica [273]. Hendricks et al. ha riferito che i meccanismi di cui sopra aiutano a identificare il percorso o il modo in cui un particolare sistema fallisce a causa di uno dei possibili meccanismi [274].

Le modalità di fallimento, i modi particolari in cui un sistema può fallire, possono essere definite chiaramente solo quando vengono osservate in tempo reale, così rilevando l'origine del guasto. Questa causa di origine può essere il prodotto di stress intrinseci o estrinseci che colpiscono il sistema. In Figura 55 di seguito sono riportati i possibili scenari che portano a incidenti che compromettono la sicurezza del funzionamento delle LiB in modo più approfondito rispetto alla figura di presentazione del fenomeno riportata al paragrafo 3.1.3. Il metodo FMMEA può essere implementato sulle singole celle LiB e sui pacchi batteria disponibili in commercio. Il metodo richiede anni di esperienza acquisiti da molteplici smantellamenti di batterie, test di affidabilità e studi sui guasti [249]. Utilizzando questo metodo, è possibile eseguire test e valutazioni a livello di componente e fornisce dettagli esaustivi sui motivi relativi al modo in cui ciascun componente può guastarsi e contribuire al malfunzionamento o al guasto del sistema.

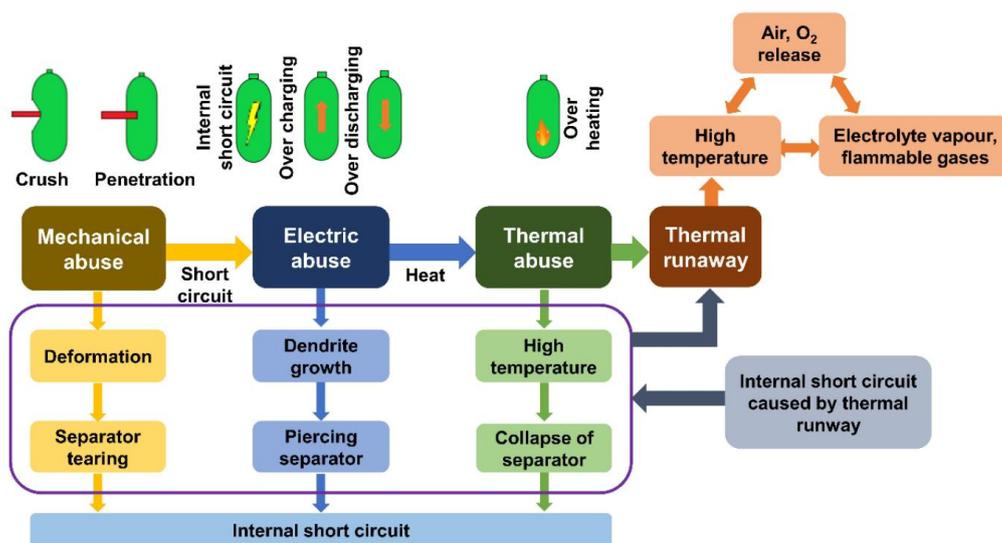


Figura 55, Scenari che portano al guasto della batteria agli ioni di litio [271], [275].

3.2.1.1 MATERIALE ATTIVO NELL'ANODO

Nella trattazione sono stati considerati solo i materiali anodici a base di carbonio poiché sono quelli più ampiamente utilizzati [274]. La cella LIB perde capacità, in parte a causa delle reazioni tra i solventi organici come il carbonato di etilene (EC) o DMC e la grafite [276]. Il solvente reagisce anche con l'anodo, formando un coagulo solido o liquido chiamato strato elettrolitico solido (SEI). Ciò si traduce in una perdita irreversibile di capacità, nonché di potenza ottenibile. Questo strato SEI è permeabile e consente il movimento degli ioni, quindi crescerà nel tempo, deteriorando ulteriormente la batteria e la sua durata. Questa formazione di strati si estende anche ad altre parti della cella [96]. Il meccanismo di guasto in caso di guasto del materiale dell'anodo è dovuto alla reazione di riduzione sugli elettrodi che porta alla perdita di energia nelle batterie. All'osservazione, man mano che la reazione procede, lo spessore dello strato SEI aumenta. Questo è estremamente delicato ed è molto difficile smontare la batteria senza danneggiarlo. Pertanto, viene effettuato uno smontaggio parziale e il meccanismo viene studiato utilizzando l'imaging a risonanza magnetica nucleare (NMR) [277].

Se si vuole eseguire l'analisi, sono necessari processi multipli molto lunghi per studiare il comportamento dello strato SEI [278]. La formazione di questo strato non è il fattore chiave che porta al guasto, ma è la decomposizione di questo strato a temperature elevate che influisce sulla salute della batteria, lasciando il posto alle fughe termiche che seguono dopo il rilascio di gas [279]. In questo caso, la generazione e la crescita degli strati SEI sono viste come un guasto dovuto all'usura, che si traduce in una ridotta capacità della batteria e in un aumento della resistenza interna secondo FMMEA. La crescita dei dendriti è un altro problema legato

all'interfaccia anodo-elettrolita ed è un meccanismo di fallimento altamente critico [17]. Le dendriti perforano i separatori e causano cortocircuiti interni (ISC) e la loro crescita solitamente si verifica a causa della ricarica rapida della batteria a temperature inferiori a quelle operative (meno di 20°C) [280]. La NMR può essere utilizzata per rilevare in modo efficiente la crescita dei dendriti nelle celle agli ioni di litio [281]. Questo metodo è preferito rispetto allo smantellamento della cella, principalmente a causa dell'instabilità dei dendriti. Durante il processo di smantellamento, se si verifica un cortocircuito, tutti i dendriti scompariranno, lasciando dietro di sé poche tracce di formazione o esistenza [282]. Oltre a questi meccanismi chiave di guasto, un altro guasto che ostacola il funzionamento della batteria sono le fratture osservate nelle particelle dell'elettrodo, dovute alla formazione di microfessure sulla superficie del materiale dell'elettrodo. Questo problema sorge nel caso di un ciclo di carica brusco e rapido, di particelle di elettrodi mal progettate, dimensionate e della loro distribuzione non uniforme [258]. Anche l'espansione o la contrazione volumetrica è motivo di instabilità in varie parti dell'elettrodo. Per superare questi guasti nell'anodo vengono adottate alcune strategie. Le particelle di litio e grafite sono quelle che si combinano in una reazione di natura intercalante. Tutte queste osservazioni vengono eseguite utilizzando la tecnica del fascio ionico focalizzato (FIB), il microscopio elettronico a scansione (SEM) e la nano tomografia a raggi X [283], [284]. La figura 56 descrive le varie importanti possibilità di guasto del materiale anodico.

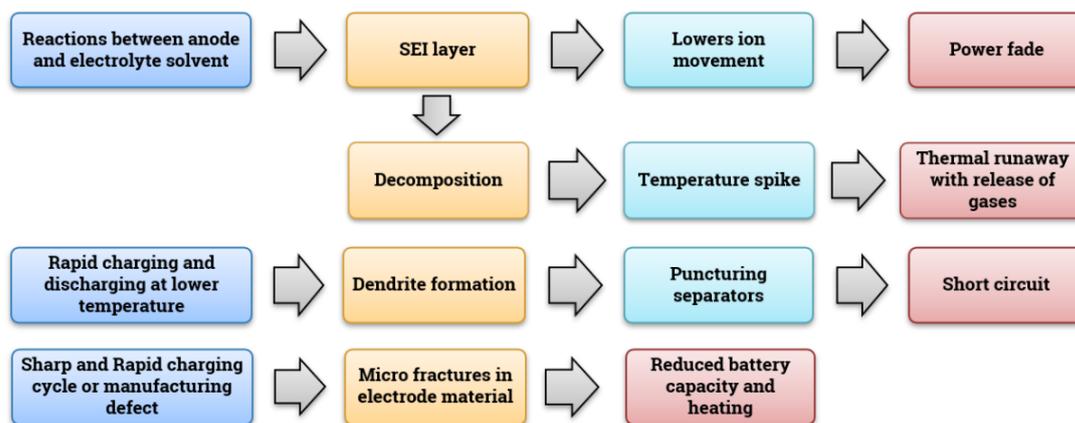


Figura 56, Meccanismo di rottura del materiale attivo dell'anodo [271].

3.2.1.2 MATERIALE CATODICO

Il catodo è solitamente costituito da ossidi di litio di cobalto (LiCoO_2), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC-811.622), manganese (LiMn_2O_4), $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, o fosfato di ferro (LiFePO_4) [285], [286]. Anche i catodi sono sensibili allo strato SEI ma non lo sono nella misura in cui paragonati alla reazione con la grafite a tensioni superiori a 4,5 V (perché la crescita del film è stabile a tensioni più elevate) [287] e in caso di sovraccarico si osserva anche una decomposizione. In condizioni di sovraccarico, l'elettrolita subisce una reazione esotermica con il materiale del catodo generando ossigeno, rendendo l'elettrolita instabile [288]. Le origini e i meccanismi di generazione del gas sono ancora in discussione. Le strategie di mitigazione per evitare i fallimenti sopra menzionati sono discusse nei prossimi paragrafi. La Figura 57 denota il meccanismo di guasto del materiale catodico.

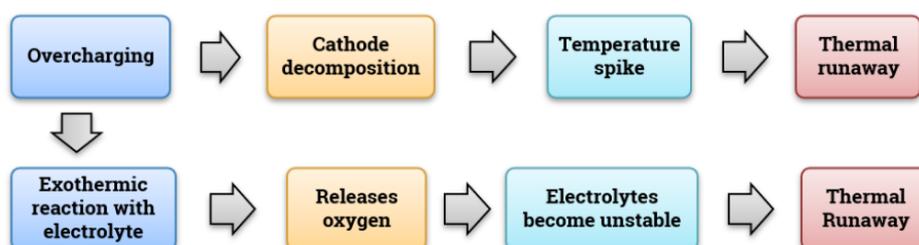


Figura 57, Il possibile meccanismo di guasto del catodo [271].

3.2.1.3 ELETTROLITA

Gli elettroliti usati nelle LiB sono solventi a base organica con sali disciolti contenenti litio. Uno degli elettroliti più comunemente utilizzati a livello commerciale è EC e DMC, che sono carbonati organici. Sono uno dei principali fattori che contribuiscono alla reazione collaterale che avviene sugli elettrodi, portando ad un calo della capacità della batteria e all'usura. Sebbene gli elettroliti ampiamente utilizzati siano altamente efficienti nella trasmissione degli ioni, presentano gli svantaggi di essere altamente infiammabili e instabili, ad eccezione di una finestra limitata di temperature e tensioni. Qualsiasi operazione in condizioni estreme (tipicamente superiore a 100°C) comporterà la decomposizione e la generazione di gas che possono portare a fughe termiche [289].

La velocità e il livello di degradazione dell'elettrolita in uso possono essere confrontati con quelli di un elettrolita inutilizzato e possono essere studiati utilizzando processi come la calorimetria a scansione differenziale (DSC) [290], Calorimetria a velocità accelerata (ARC) [291], RMN [292], spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) e analisi termogravimetrica (TGA) [293]. La figura 58 mostra il percorso di fallimento per gli elettroliti. Come accennato in precedenza, il problema dell'infiammabilità può essere limitato utilizzando alcune strategie discusse nella Sezione 5.1.3.

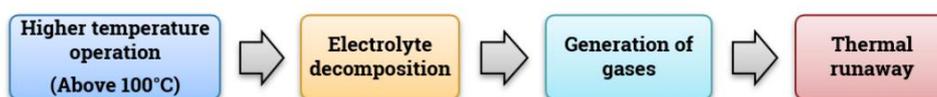


Figura 58, Meccanismo di guasto dell'elettrolita [271].

3.2.1.4 SEPARATORE

I separatori nei LiB sono costituiti da fogli polimerici porosi imbevuti di elettrolita per facilitare la trasmissione degli ioni tra gli elettrodi prevenendone il contatto diretto. Se questi separatori vengono danneggiati, gli spazi tra gli elettrodi cessano di esistere, provocando cortocircuiti e picchi di temperatura, con il risultato finale di una vera e propria fuga termica [294]. Il danneggiamento del separatore può essere dovuto alla crescita di dendriti di litio o a fattori esterni come un abuso meccanico durante l'assemblaggio o il funzionamento della cella. Eventuali danni ai separatori possono essere studiati utilizzando il SEM o l'indagine a occhio nudo dei separatori fusi oppure possono anche essere eseguiti smontando la cella. Sono in corso studi per determinare l'origine delle sollecitazioni nel separatore causate nel tempo durante il normale funzionamento o qualsiasi forma di abuso [295], [296]. L'abuso porta alla fusione dei polimeri utilizzati nei separatori, provocando uno scenario di fuga termica molto pericoloso [297]. L'invecchiamento della batteria è anche uno dei fattori che contribuiscono al guasto del separatore. Uno studio condotto da Zhang et al. [298] mostra che diversi fattori influenzano l'invecchiamento dei separatori delle batterie, vale a dire l'isteresi della temperatura e il carico meccanico, l'ossidazione del film separatore, l'accumulo di particelle chimiche nei pori del film separatore e l'effetto degli elettroliti. La figura 59 illustra le fasi che portano al guasto del separatore. Orendorff et al. [299] ha sottolineato che la variazione di temperatura tra le celle nei pacchi batteria più grandi è molto elevata rispetto a quella dei pacchi batteria più piccoli. Questo profilo di temperatura irregolare causerà un degrado eterogeneo dei separatori, che a sua volta causerà resistenze irregolari nelle celle all'interno del pacco batteria. È necessario effettuare ulteriori ricerche in questo settore. Tuttavia, vari ricercatori introducono alcune misure per mitigare il guasto nel caso dei separatori e una di queste è il tipo di arresto del separatore.



Figura 59, Meccanismo di guasto del separatore [271].

3.2.1.5 COLLETTORI

L'anodo è solitamente rivestito con un foglio di rame inciso che funge da collettore di corrente per un anodo ed è inerte alla reazione chimica. Considerando che se utilizziamo la lamina di rame come collettore di corrente catodica quando si superano i 3,5 V, si verifica l'ossidazione, che potrebbe portare a un degrado delle prestazioni della batteria [300] e fusione dovuta alla scarica eccessiva [274]. La scarica eccessiva è un fenomeno che si verifica quando una cella viene scaricata oltre il limite di tensione di sicurezza e provoca seri problemi nei pacchi batteria più grandi [301]. La causa principale di questo tipo di guasto è la gestione dell'energia nelle batterie, ovvero il guasto dei sistemi di gestione delle batterie (BMS) o l'uso abusivo delle batterie [302]. Dal lato del catodo, viene invece usato l'alluminio collettore di corrente. Anche in questo caso, l'alluminio può subire corrosione in caso di sovraccarico che è un guasto comune e si verifica quando la corrente di carica viene forzata attraverso la batteria anche dopo aver raggiunto una normale tensione di interruzione [303], [304]. La corrosione dell'alluminio può portare a [303]:

- 1) aumento della resistenza elettrica;
- 2) un aumento del tasso di autoscarica dovuto alla decomposizione dell'elettrolita

Piccole contaminazioni, come impurità di ioni metallici all'interno della cella, non possono essere evitate in modo sicuro durante la produzione delle batterie. Tali impurità possono causare difetti di cortocircuito e, a lungo termine, portare a instabilità termica durante il sovraccarico.

Nelle batterie, il sovraccarico domina sotto forma di caratteristiche prestazionali critiche e, in generale, non vi è alcun degrado della capacità fino al 120% di SOC nelle celle NMC e LMO. Al contrario, un sovraccarico dal 105 al 120% porta già ad un aumento della temperatura superficiale e ad una perdita di capacità nell'LFP. In generale, il sovraccarico è considerato il problema di sicurezza più grave ed è solitamente causato dal malfunzionamento del sistema di controllo della carica, da una progettazione inappropriata del BMS e persino dall'incoerenza della capacità delle celle. Pertanto, lo sviluppo di metodi per controllare in modo efficiente la tensione gioca un ruolo cruciale nella risoluzione dei problemi di sicurezza delle LiB. Pertanto, sia il sovraccarico che lo scaricamento eccessivo della batteria devono essere evitati il più possibile. Figura 60 mostra come il guasto porta al guasto dei collettori attuali.

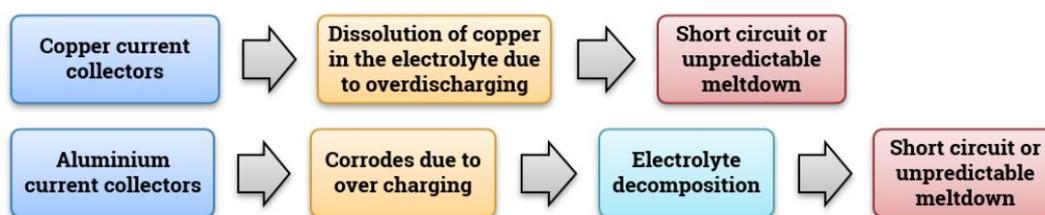


Figura 60, meccanismo di fallimento del collettore [271].

3.2.1.6 LINGUETTE E INVOLUCRO DELLA CELLA

La conduzione della corrente al circuito esterno è assicurata dalle tab della cella. Sono uniti ai collettori mediante saldatura a punti. Qualsiasi errore nella saldatura (come il minor numero di punti saldati) porterà ad un aumento della resistenza di contatto ed un aumento della resistenza al flusso della corrente. L'affaticamento termo-meccanico provocherà un guasto della connessione tra le linguette e causerà la rottura del connettore di corrente. La perdita di collegamenti causeranno un malfunzionamento totale del sistema o un guasto dell'intero sistema. L'umidità nell'involucro in cui è posizionata la batteria può causare cortocircuiti oppure la corrosione delle linguette della batteria con una conseguente scarica elevata e generazione di calore [271], [305], [306], [307].

3.2.2 GESTIONE DELLA SICUREZZA NELLE BATTERIE

In questa sezione vengono discusse le possibili strategie per superare o limitare alcune modalità e meccanismi specifici di guasto delle batterie agli ioni di litio. La sicurezza LiB è l'obiettivo principale, quindi vengono seguite molteplici strategie di mitigazione per mantenere le batterie al sicuro. La sicurezza delle lib può essere raggiunta con due metodi principali: il primo evitando le condizioni operative che portano alla formazione di calore e gas, il secondo il controllo della formazione di calore e gas per evitare guasti. Le batterie LiB più stabili possono essere ottenute alterando la chimica e/o le strutture dei componenti della batteria. L'alterazione può essere apportata a elettrodi ed elettroliti [275].

L'alterazione dell'elettrolita può essere effettuata mediante l'aggiunta di additivi ignifughi. I materiali inibitori sono di natura non infiammabile e ostacolano la propagazione di reazioni esotermiche [308]. Anche la limitazione dell'entità del flusso di corrente durante i cicli di lavoro è una strategia di mitigazione per mantenere le batterie al sicuro. Questa limitazione può essere effettuata utilizzando dispositivi POTC, che rispondono rapidamente ai cambiamenti di temperatura. Anche l'inclusione di dispositivi di sicurezza dedicati nella progettazione della batteria è una delle strategie di mitigazione. Questi dispositivi di sicurezza dovrebbero essere economici e non dovrebbero comportare problemi di imballaggio nella batteria [309]. I dispositivi di sicurezza possono assumere la forma di prese d'aria di protezione, fusibili di corrente e additivi nei materiali delle celle per interrompere il flusso di corrente. I fusibili elettrici e i gruppi di contatti proteggono il circuito dalle fluttuazioni di corrente [97]. La mitigazione della fuga termica è particolarmente cruciale, poiché posticipare la fuga termica in caso di guasto della batteria fornisce ai passeggeri più tempo per sfuggire al danno che può essere causato dalla batteria [310]. La gestione termica della batteria è una delle strategie di mitigazione più cruciali, poiché previene l'accumulo di calore pericoloso nel pacco batteria. La gestione termica può essere ottenuta mediante il raffreddamento ad aria, che è il modo più semplice di raffreddamento, il raffreddamento a liquido, che è il più efficiente ma complesso nella progettazione, e il raffreddamento a cambiamento di fase è più adatto per temperature estreme [311], verranno approfonditi in seguito al paragrafo 3.2.2.3. Per sopprimere un incendio dopo il guasto delle LiB, nei veicoli elettrici vengono utilizzati vari metodi e agenti estinguenti. Gli agenti estinguenti più comunemente utilizzati sono l'acqua, l'acqua nebulizzata, gli halon, ecc., insieme ad idonei additivi per migliorare le proprietà degli estinguenti [276]. Nel complesso, ci sono quattro principali strategie di mitigazione con sottoclassificazione come discusso sopra e mostrato in figura 61. Queste strategie di mitigazione saranno spiegate in dettaglio di seguito.

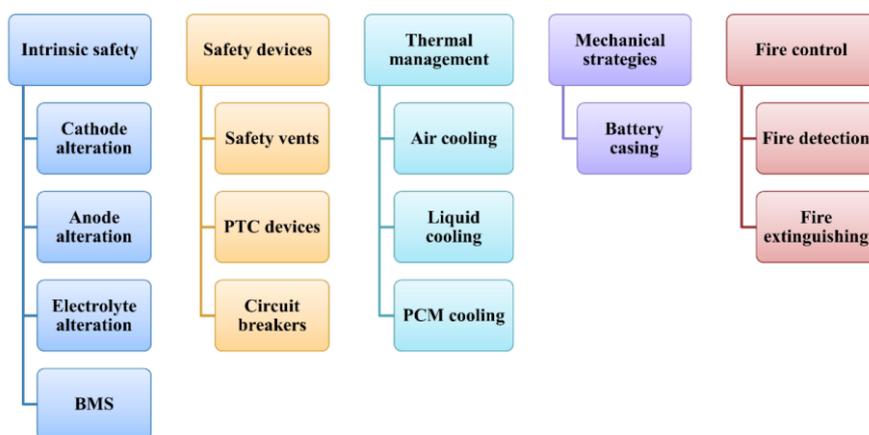


Figura 61, Classificazione delle principali strategie di mitigazione implementate per garantire la sicurezza nelle batterie agli ioni di litio [271].

Gli argomenti saranno trattati nei prossimi sottoparagrafi secondo le informazioni raccolte da “Muthukrishnan Kaliaperumal” [271]

3.2.2.1 SICUREZZA INTRINSECA

Nelle batterie sono presenti diversi sistemi di sicurezza intrinseca come illustrato in figura 61, riportate nell'elenco sottostante.

- 1) Alterazione dell'anodo: viene effettuato tramite un rivestimento superficiale (film), tra cui la deposizione di strati atomici ALD di cui ne è un esempio il Al_2O_3 , ciò migliora le prestazioni del ciclo e l'inerzia termica [312]. L'incorporazione di microsferiche polimeriche termoreattive sul materiale dell'anodo riduce la conduzione ionica in caso di surriscaldamento mediante fusione dello strato polimerico quando la temperatura all'interno della cella supera il valore critico [313]. Allo stesso modo, l'uso di nuovi materiali anodici a tensione più elevata, termicamente stabili, come l'ossido di litio e titanio ($Li_4Ti_5O_{12}$) o niobati di titanio (TNO) al posto dei convenzionali anodi a base di carbonio migliorano la sicurezza delle batterie [314]. I nanofili di silicio vengono utilizzati anche negli elettrodi anodici che possono resistere a carichi meccanici [315]. Gli additivi utilizzati nei compositi degli elettrodi migliorano la stabilità termica dello strato SEI costruito sulla superficie dell'anodo. Una maggiore stabilità termica dello strato SEI, a sua volta, migliora l'attività termica dell'anodo [316].
- 2) Alterazione del catodo: vengono ampiamente usati sia i rivestimenti superficiali che la sostituzione degli elementi. L'uso del rivestimento superficiale è uno dei metodi comuni per migliorare le prestazioni elettrochimiche del materiale catodico. I materiali di rivestimento devono essere termicamente e chimicamente inattivi [317]. Secondo lo studio condotto da Li et al. [318], i rivestimenti superficiali ostruiscono il contatto diretto tra l'elettrolita e la superficie del catodo, migliorano la stabilità strutturale, sopprimendo così la transizione di fase del materiale attivo e frenando la dispersione dei cationi. Il rivestimento di fosfato di ferro ($FePO_4$) migliora le prestazioni nelle reazioni elettrochimiche e la stabilità della temperatura del catodo [319], mentre il rivestimento di ossido di stagno (TiO_2) migliora la stabilità del ciclo e la forza di scarica [320]. Sul LCO il rivestimento comune è il $MnSiO_4$, che migliora la tolleranza al sovraccarico e aumenta la resistenza termica [275]. Invece i fluoruri sono preferiti per la loro eccellente inerzia elettrochimica alle alte temperature: possono essere impiegati sotto forma di AlF_3 , che migliora l'efficienza del ciclo e riduce la reattività per le reazioni collaterali sotto stress ad alta temperatura [321]. Per i catodi NMC ci sono altri rivestimenti come $LiNbO_3$. L'altro importante mezzo di alterazione del catodo è la sostituzione degli elementi. L'alluminio è uno dei sostituti o agenti droganti più efficienti per i metalli di transizione come Co, Ni e Mn, che aumentano la stabilità strutturale sotto stress termico, seppur sacrificando in parte la capacità gravimetrica. Una combinazione di Al e Ni può essere utilizzata per aumentare le prestazioni elettrochimiche [322].
- 3) Alterazione elettrolitica: gli additivi aggiunti all'elettrolita migliorano la sicurezza intrinseca delle batterie al litio mediante ritardo di fiamma, protezione da sovraccarico, inibizione termica e miglioramento del SEI [310]. Gli additivi ritardanti di fiamma inibiscono il fenomeno dell'incendio durante la fuga termica, sono comunemente costituiti da fosfati o composti alogenati [323]. Il loro principio di funzionamento si basa sulla rimozione dei radicali liberi (ad esempio ioni, H^+ e OH^-). Gli ioni si formano a causa dell'estrazione dell'idrogeno presente negli elettroliti organici. Questo processo è guidato dagli ioni di ossigeno altamente reattivi prodotti all'interno della cella per via dell'elevata temperatura raggiunta durante la fuga termica [324]. L'inibizione del fuoco può essere ottenuta anche mediante la tecnica della formazione di uno stato condensato, che agisce come isolante per la crescita del fuoco [325]. Sebbene gli additivi ritardanti di fiamma sopprimano la propagazione della fiamma stessa riducendo le prestazioni elettrochimiche degli elettroliti, questi additivi devono essere utilizzati in proporzioni calcolate perché una maggiore quantità di fosfati provoca un indebolimento della capacità e una maggiore viscosità dei fosfati alchilici, che riduce dunque la carica della batteria e la capacità [326]. Lo studio degli additivi è in continua evoluzione, di cui si riporta l'esempio di Zeng et al. che ha sviluppato il dimetil metil fosfonato (DMMP) come solvente elettrolitico e ha concluso che

questo nuovo solvente fornisce un'eccellente compatibilità elettrochimica con gli elettrodi e migliori proprietà di non infiammabilità [327].

- 4) Separatore: i più comuni sono realizzati in Polietilene (PE) e Polipropilene (PP). Un tipo di separatore con arresto di reazione è costituito da pellicole multistrato che aiutano a chiudere i pori e impediscono il trasporto di ioni attraverso il separatore durante la fuga termica. La combinazione di strati di PE e PP migliora la sicurezza del separatore, poiché lo strato di PE si scioglierà e riempirà i pori dello strato di PP creando una pellicola protettiva che limita il flusso di corrente durante l'abuso delle celle [328]. Da notare che, anche dopo uno spegnimento riuscito, la temperatura continuerà a salire per via dell'effetto d'inerzia, che spesso porta alla successiva fusione del separatore e al conseguente cortocircuito degli elettrodi. Pertanto, per garantirne l'efficacia, è necessaria una notevole differenza tra la temperatura di spegnimento e quella di fusione del "separatore di spegnimento". Vengono condotte ricerche approfondite anche sui separatori a tre strati, in cui la temperatura di fusione dello strato centrale è inferiore a quella dei due strati esterni. Il maggiore intervallo di tempo tra il raggiungimento della temperatura di spegnimento e il raggiungimento della temperatura di fusione consente di guadagnare tempo per misure aggiuntive finalizzate a controllare l'instabilità termica [329]. L'aggiunta di rivestimenti ceramici ai separatori poliolefinici è un altro modo per migliorare la temperatura di fusione [330], [331]. Per prevenire la crescita dei dendriti nell'anodo, la superficie del separatore rivolta verso l'anodo è normalmente rivestita con una pellicola ultrasottile di rame che serve come agente conduttivo per evitare che il litio sia isolato elettricamente sulla superficie dell'anodo. Inoltre, la natura elettricamente conduttiva del Cu guida il rivestimento del lato posteriore del Li metallico e ne modula la morfologia di deposizione attraverso la fusione dei dendriti [332]. I separatori a base di tereftalato (ad esempio polibutilene tereftalato PBT) sono alternativi ai materiali comunemente usati a base di poliolefine. Questi separatori migliorano la stabilità termica dell'intera cella chiudendo il divario tra la temperatura di transizione di fase del separatore e quella di fuga termica. Questi separatori consentono di avere una migliore permeabilità e bagnabilità dell'elettrolita con gli elettroliti a base di carbonato comunemente usati [333].
- 5) Sistemi di gestione della batteria: tramite sistemi BMS presentati al paragrafo 2.3, che controllino e monitorino: stato di carica (SOC), stato di salute (SOH), profondità di scarica (DOD) e stato di funzione (SOF) per l'intero pacco e per le singole celle. Sulla base dei dati e statistiche rilevate, il BMS è in grado di isolare delle celle o dei moduli per evitare problematiche di funzionamento e sicurezza [334].

3.2.2.2 DISPOSITIVI DI SICUREZZA

Nelle celle delle batterie sono presenti diversi dispositivi di protezione ai fini di prevenire il fenomeno di fuga termica, che vengono di seguito approfonditi:

- 1) Valvola di sicurezza: le valvole di sicurezza agiscono come un meccanismo di risposta per rilasciare la pressione in eccesso sviluppata all'interno della batteria oltre la soglia lasciando fuoriuscire il gas nell'atmosfera. La fuoriuscita di gas è principalmente composta da CO₂ e solventi, ma conterrà anche HF, PO₃F e in caso di incendio si formeranno i prodotti della combustione. Solitamente la progettazione prevede un meccanismo di collegamento utilizzando un disco metallico fissato al catodo, che interrompe il circuito e lascia fuoriuscire i gas. La valvola di protezione è visibile in Figura 62 e funziona da dispositivo di sicurezza secondario poiché la sua azione è irreversibile, causando il rilascio di composti organici che possono comportare rischi aggiuntivi che devono essere gestiti.
- 2) Dispositivo a coefficiente termico positivo (POTC): si tratta di dispositivi reversibili che anticipano l'intervento della valvola di sicurezza [309]. I POTC sono tipicamente costituiti da polimeri conduttivi e funzionano in base al principio che il riscaldamento causato dall'effetto joule aumenta corrispondentemente la resistenza nel dispositivo. Ciò inibirà fortemente, ma in modo reversibile, il passaggio di corrente se la cella è surriscaldata. A temperature di funzionamento normali, il POTC

dovrebbe contribuire solo in modo trascurabile alla resistenza complessiva della cella [97]. Le celle 18650 standard hanno dispositivi POTC le cui superfici sono rivestite in metallo, che racchiudono strati di PE mescolati con “carbon black” [335]. Il POTC può essere classificato di tipo ceramico e polimerico: il primo è adatto a funzionare ad alta tensione, mentre il secondo ha un comportamento non lineare ed è costituito da polimeri compositi, come ad esempio PE rivestito con acetilene nero [336], [337].

- 3) Altri dispositivi di interruzione del circuito: possono includere interruttori magnetici, termostati bimetallici e moduli di circuito di protezione elettronici (PRCM), che possono essere utilizzati per proteggere il pacco batteria in modo reversibile, evitando la necessità di attivare meccanismi di spegnimento irreversibili. Il PRCM è collegato al circuito della batteria in modo indipendente. Quando si verifica un malfunzionamento nel circuito, il PRCM si romperà e il circuito sarà schermato [338]. I fusibili termici sono i dispositivi inibitori di corrente più datati ma ancora più diffusi, sono di tipologia “oneshot”, e caratterizzati da un filo di metallo o lega fusibile. Il principio si basa sulla fusione, quando la corrente raggiunge il livello di soglia e viene generato calore sufficiente per fonderlo. Il vantaggio di questo dispositivo è la sua semplicità costruttiva; è economico e facilmente progettato per un'ampia gamma di livelli di tensione e corrente. Il filo del fusibile è collegato in serie al pacco batteria e il punto di fusione è superiore alla temperatura massima di funzionamento [309].

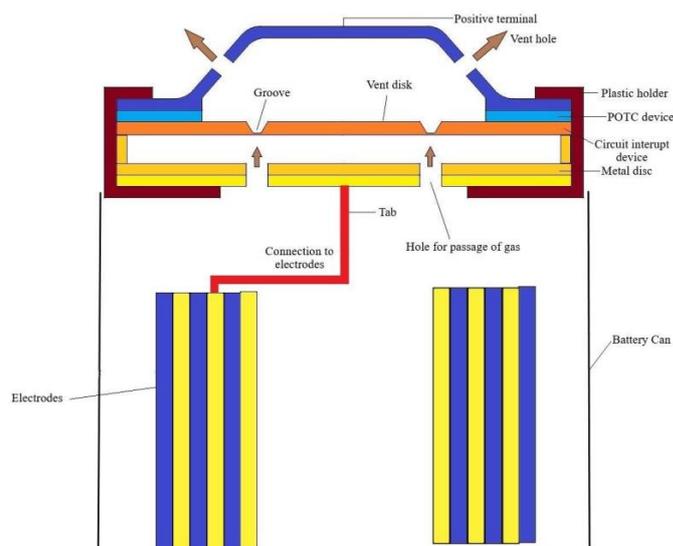


Figura 62, I fori di ventilazione e il dispositivo POTC nell'assemblaggio di una cella agli ioni di litio. Ristampato dai rif [271], [339], [340].

3.2.2.3 GESTIONE TERMICA

Come precedentemente discusso le LiB funzionano in modo efficiente in determinati intervalli di temperatura e quindi la gestione termica delle batterie svolge un ruolo chiave nel mantenimento della salute delle batterie. Le strategie coinvolte in un sistema di gestione termica della batteria (BTMS) possono essere classificate in base a molti fattori, come le metodologie di controllo applicate, la loro posizione o il tipo di contatto con la fonte di calore. In base alle metodologie di controllo, esistono il raffreddamento attivo e passivo; in termini di posizione c'è un raffreddamento interno ed esterno e per contatto indiretto e diretto. In base al mezzo di raffreddamento, il BTMS può essere classificato come:

1. Raffreddamento ad aria: il raffreddamento ad aria è il metodo più diffuso per i piccoli pacchi batteria dove il calore generato non è così elevato.

2. Raffreddamento a liquido: per i pacchi batteria più grandi, a causa della loro maggiore conduttività termica e dell'elevato calore specifico del liquido di raffreddamento rispetto all'aria [341].
3. Raffreddamento con materiale a cambiamento di fase (PCM): questi materiali possiedono un elevato calore latente di fusione e un punto di fusione ideale. Il percorso del flusso di calore nella batteria di raffreddamento del PCM fa sì che il calore generato nella batteria venga trasmesso al PCM e riduca al massimo il calore senza trasmetterlo ad altri materiali come l'involucro della batteria.

3.2.2.4 STRATEGIE DI PROTEZIONE MECCANICA

Le strategie di protezione più basilari per diversi guasti meccanici dovuti alla compressione e alla penetrazione delle batterie consistono nell'ottimizzare gli involucri delle batterie. Questi involucri possono adottare diverse sezioni trasversali come la lamiera a doppio strato, NavTruss mostrata in figura 63, BRAS, ecc. [342]. Gli involucri della batteria proteggono la stessa dalle forze meccaniche secondo il principio dell'assorbimento dell'energia cinetica mediante compressione della struttura. I principali parametri che influenzano l'assorbimento di energia sono la lunghezza della corsa e la forza di picco [343]. Zhu et al. [342] hanno condotto una simulazione in cui è stato effettuato un confronto tra la lunghezza di accorciamento di diverse strutture, vale a dire a doppio strato, NavTruss e BRAS, da cui è emerso che la struttura BRAS ha prodotto un accorciamento inferiore, il che implica che ha la massima capacità di assorbimento cinetico rispetto ad altre strutture [342]. Strutture come BRAS e NavTruss possono essere utilizzate per proteggere i pacchi batteria dai carichi d'impatto provenienti dal fondo o dai lati del veicolo [271]. Le forze che questi strumenti di protezione meccanica devono garantire sono illustrate al paragrafo 2.2.4 in cui vengono discussi i valori degli standard internazionali.

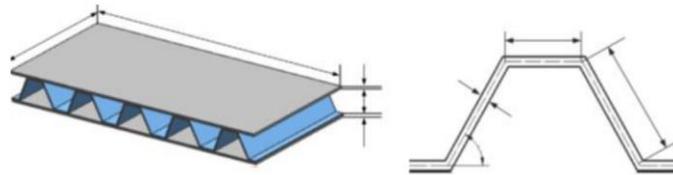


Figura 63, Sezioni trasversali della struttura sandwich NavTruss [271], [344]

3.2.2.5 CONTROLLO DEL FUOCO

In caso di incendio della batteria è importante una rilevazione rapida ed una diagnosi precoce, visti i tempi di reazione delle batterie illustrati nel capitolo 4, affinché i passeggeri del veicolo possano evacuare in sicurezza ed è altrettanto importante un sistema di estinzione; entrambe le tematiche vengono approfondite in questo paragrafo:

- 1) Dispositivi per la diagnosi degli incendi: rilevatori di calore, rilevatori di fumo e una combinazione di entrambi sono utili a diagnosticare l'accensione nei LiB. Uno studio mostra che i rilevatori di fumo sono più adatti a questa soluzione rispetto ai rilevatori di fuoco poiché il tempo di risposta è più breve [275].
- 2) Estinzione: gli incendi generati durante il guasto non dipenderanno dall'ossigeno esterno per bruciare attivamente, ma piuttosto saranno alimentati da reazioni interne alla cella. L'acqua è uno degli agenti più economici e abbondantemente disponibili per sopprimere il fuoco [99]. Durante questa soppressione, i fluoruri dell'elettrolita della cella reagiscono con l'acqua e possono produrre HF, che è tossico per la salute umana [345] di cui si approfondirà la tematica al paragrafo 3.6. Il litio può anche ridurre l'acqua in gas idrogeno infiammabile. L'acqua nebulizzata ha caratteristiche di inibizione ed efficienza di raffreddamento vantaggiose, ma richiede un tempo superiore di spruzzatura. L'aggiunta di un tensioattivo può aiutare l'acqua nebulizzata ad assorbire gas infiammabili, come metano e monossido di carbonio [99]. La combinazione di acqua ed acqua nebulizzata con schiume e polveri

antincendio ha una maggiore efficienza di repressione del fuoco [346]. L'agente dodecafluoro-2-metilpentan-3-one (C6F12O) viene utilizzato commercialmente per migliorare la soppressione degli incendi. La figura 64 mostra l'andamento di temperatura delle reazioni gestite con sistemi di estinzione differenti, mostrando il tempo impiegato per abbassare la temperatura con acqua nebulizzata, C6F12O, e una combinazione di entrambi. Si può osservare che la combinazione di C6F12O con la nebbia d'acqua ridurrà la temperatura di picco della superficie e ridurrà anche la temperatura in un minore intervallo di tempo [347]. Gli halon sono altri agenti estinguenti utilizzati per reprimere il fuoco, ma lo svantaggio è che non appena la repressione cessa, la temperatura della cella aumenta nuovamente; pertanto, gli questi non impediscono la riaccensione del fuoco. Inoltre l'uso degli halon è dannoso per lo strato di ozono terrestre [348]. L'epptafluoropropano è un ulteriore agente estinguente che può essere utilizzato per estinguere gli incendi nelle piccole batterie, che può però causare la riaccensione del fuoco, l'applicazione dell'agente deve avvenire dunque nelle prime fasi di sviluppo dell'incendio [349].

Sebbene nei veicoli elettrici siano implementati numerosi sistemi di sicurezza, gli incendi continuano ad esistere e non possono essere evitati completamente a causa di guasti imprevedibili sul campo [271], proprio per questa ragione si svolgono prove atte a simulare gli incidenti e situazioni critiche in cui le celle possono trovarsi tramite dei test di abuso illustrati al capitolo 4.

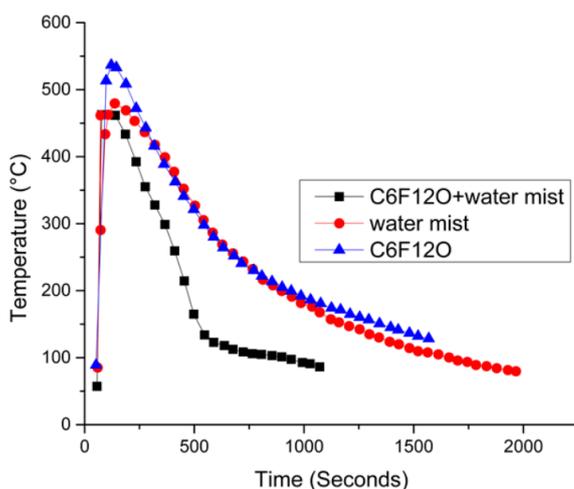


Figura 64, Risposta della temperatura della superficie della batteria agli ioni di litio dopo l'applicazione [271], [347]

3.3 MISURE DELLA REATTIVITÀ DELLE CELLE E DEI SINGOLI MATERIALI

Le celle hanno una notevole reattività come illustrato nelle diverse argomentazioni del capitolo 3, proprio per questa ragione per essere commercializzate devono rispettare dei requisiti e standard che vengono valutati tramite dei test. In questo paragrafo si vuole valutare l'influenza sulla reattività di differenti chimiche delle celle ed il contributo dei singoli materiali che compongono la cella.

3.3.1. SICUREZZA DELLE CELLE VALUTATA TRAMITE ARC E DSC

La tematica della stabilità termica di celle è approfondita dallo studio “Exploring the thermal stability of lithium-ion cells via accelerating rate calorimetry: A review” di “Dongxu Ouyang, Mingyi Chen, Jingwen Weng, Kuo Wang, Jian Wang, Zhirong Wang” di cui si riporta un estratto nei successivi paragrafi [350].

Se si considera l'importanza della sicurezza delle celle agli ioni di litio, le celle devono soddisfare con successo una serie di standard di test obbligatori, come UNR100, SAE-J2464, IEC-62133 e GB/T 31.485 prima di qualsiasi applicazione [350], [351]. In questi standard sono solitamente inclusi alcuni test standard come

immersione, penetrazione, schiacciamento, sovraccarico, cortocircuito e surriscaldamento, ecc. La valutazione della sicurezza delle celle richiede quantità di celle e richiede molto tempo, pertanto comporta un costo elevato per i produttori, soprattutto quando il risultato è incerto. Se le prestazioni di sicurezza delle celle potessero essere valutate prima della produzione delle celle di prova, si potrebbe risparmiare molto tempo e denaro. Infatti per si produrranno celle per i test solo se mostrano una forte possibilità di superare i test di sicurezza. Invece utilizzando funzioni che descrivono la cinetica delle reazioni nella cella e semplici principi del flusso di calore, si può costruire un modello per prevedere il comportamento di una cella composta da determinati materiali quando esposta a condizioni abusive senza costruire la cella vera e propria. I profili ARC può essere utilizzato per ottenere i valori iniziali dei parametri cinetici di reazione poiché la forma del profilo ARC è sensibile ai cambiamenti nei parametri cinetici. Combinando le caratteristiche termiche delle celle presenti in letteratura, è possibile costruire un modello predittivo, e quindi il profilo DSC può essere utilizzato per verificare questo modello, per vedere se è stato dimostrato un comportamento esotermico corretto. Questo è stato dimostrato essere disponibile da Hatchard et al. [352], che hanno applicato con successo il loro modello per prevedere la risposta delle celle cilindriche e prismatiche agli ioni di litio ai test di surriscaldamento senza effettivamente produrre alcuna cella.

3.3.2. STABILITÀ TERMICA DELLE CELLE DURANTE LA FUGA TERMICA

Le misure dei profili esotermici, oltre ad essere costruite dal modello predittivo dei componenti delle celle, viene rilevato tramite lo ARC che è anche impiegato per esplorare la stabilità termica delle celle complete reali come si vedrà nel capitolo 4 dove verranno svolte delle attività sperimentali sulle celle tramite questo strumento. A differenza della misurazione in un ambiente tradizionale, un ambiente adiabatico può essere formato da uno strumento ARC, dunque durante l'esperimento non si verifica alcuna dispersione di calore nell'ambiente circostante, ma tutta l'energia di reazione rilasciata viene utilizzata per l'autoriscaldamento delle celle agli ioni di litio. Ciò aiuta a rimuovere l'effetto dello scambio di calore con l'aria, in modo da poter dimostrare un comportamento termico accurato della cella. Per distinguere i contributi del comportamento delle celle complete si analizzano i risultati della stabilità termica dei: singoli materiali catodici/anodici, dei singoli elettroliti, dei materiali catodici/anodici ed elettroliti, dei materiali catodici e anodici nonché degli elettroliti ovvero celle complete. Per svolgere queste sperimentazioni si usano strumentazioni come quelle rappresentate in figura 65 su cella intera utilizzando ARC. La cella viene posizionata nella camera con termocoppie collegate per misurare la variazione della temperatura superficiale. Nel frattempo, la pressione all'interno della camera può essere monitorata da un sensore di pressione per illustrare la generazione di gas. La cella può anche essere caricata/scaricata durante gli esperimenti mediante un apparato ciclico tramite fili elettrici. Una volta avviato un esperimento, il sistema viene prima riscaldato a una temperatura iniziale. Quando viene raggiunto uno stato di equilibrio, il sistema entra in modalità di ricerca, quindi le reazioni esotermiche all'interno della cella possono essere rilevate se la velocità di temperatura supera la soglia (generalmente $0,02 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$). Il controller modificherà la potenza dei riscaldatori quando la cella entra nella fase di autoriscaldamento per mantenere la stessa temperatura sia nella camera che nella cella campione, creando un ambiente adiabatico per la fase esotermica.

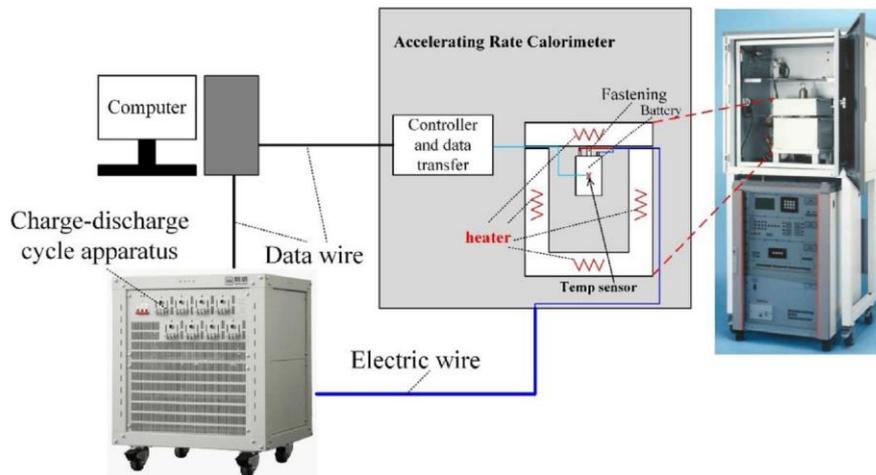


Figura 65. Schema dell'esperimento su cella intera mediante uno strumento ARC [350], [353].

A causa dello spazio limitato all'interno della camera ARC, i test indotti dal surriscaldamento o dal sovraccarico vengono comunemente condotti all'interno dello strumento ARC per illustrare la stabilità termica delle celle complete. In generale, il comportamento termico di una cella durante il surriscaldamento procede inizialmente con un lento profilo, ma accelera in modo esponenziale con l'aumento della temperatura a causa della fuga termica. La figura 66 mostra i profili tipici della temperatura superficiale della cella e della tensione durante il surriscaldamento, che possono essere suddivisi in più segmenti. Inizialmente si tratta di un processo di ricerca di reazioni esotermiche; quindi, la temperatura aumenta passo dopo passo. Quando la temperatura sale, la decomposizione dello strato SEI avviene intorno ai 90 °C [354]. Il calore rilasciato spinge il campione ad entrare nel segmento dell'autoriscaldamento. Successivamente, a causa della rottura dello strato SEI, vengono provocate le reazioni tra i materiali anodici e gli elettroliti, che provocano un aumento stabile della temperatura della cella e rilasciano molti gas. Nel frattempo, il separatore si restringe gradualmente sotto l'elevata temperatura provocando un piccolo cortocircuito all'interno della cella, che si manifesta come caduta di tensione. Man mano che i gas si accumulano, la valvola di sicurezza si apre per diminuire la pressione, raffreddando in qualche modo la cella. Successivamente, i materiali del catodo e gli elettroliti iniziano a decomporsi per rilasciare calore e generare ossigeno. Alla fine, avviene la combustione degli elettroliti organici e vengono accesi anche i gas infiammabili per indurre una fuga termica. La temperatura massima della fuga termica varia da 200 a 900°C, a seconda della chimica della cella, della capacità e del SOC [355], come verrà approfondito in seguito rispettivamente al paragrafo 3.3.2, 3.4. Successivamente, c'è un processo di raffreddamento ARC.

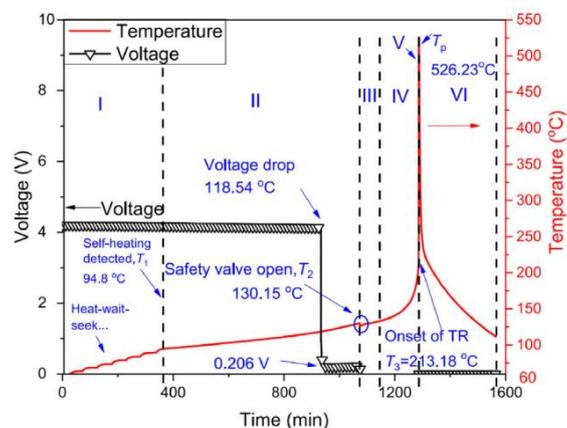


Figura 66. Temperatura della superficie della cella e tensione in funzione del tempo durante il surriscaldamento [350], [356].

Con l'aiuto del ARC, è possibile studiare gli effetti della chimica delle celle, del SOC, della capacità delle celle e dello stato di salute (SOH) sulla stabilità termica delle celle complete analizzando diversi parametri chiave come la temperatura iniziale dell'autoriscaldamento (T_0), la temperatura all'apertura della valvola di sicurezza (T_{sv}), la temperatura in cui si verifica l'instabilità termica (T_{tr}), la temperatura massima dei campioni durante le prove (TM), la pressione massima all'interno della camera ARC durante le prove (PM), il calore rilasciato dai campioni durante le prove (DH), l'energia di attivazione dei campioni (EUN), ed ulteriori dati utili alla comprensione del fenomeno. La Figura 67(a) mostra i profili dati delle celle NMC532 con diversi SOC durante il surriscaldamento, da cui si osserva che la stabilità termica delle celle agli ioni di litio peggiora con l'aumento del SOC, come individuato da altri studi in letteratura [356], [357], [358]. Argomento che verrà approfondito al paragrafo 3.4.

L'impatto della capacità delle celle sulla sicurezza è simile a quello del SOC. Per una cella con una capacità maggiore (mantenendo la stessa chimica e SOC della cella), sia l'energia immagazzinata che la quantità di materiali attivi all'interno della cella sarebbero maggiori, il che potrebbe indurre reazioni collaterali più gravi quando la cella è esposta a condizioni abusive, peggiorando quindi la reattività [359].

Inoltre, l'SOH influisce anche sulla stabilità termica delle celle agli ioni di litio, in generale, una cella con un SOH inferiore presenta una stabilità termica peggiore. La Figura 67(b) mostra i risultati ARC delle celle invecchiate e nuove caricate allo 0%, 50% e 100% SOC. Indipendentemente dal SOC, le celle con il 70% di SOH presentano valori molto più bassi di T_0 e T_{tr} , rispetto alle celle con SOH al 100%. Il jelly roll⁶ viene addirittura espulso dopo i test sulle celle invecchiate, suggerendo comportamenti di fuga termica molto più gravi. Sebbene una cella invecchiata solitamente immagazzini meno energia di una cella nuova, presenta una stabilità termica peggiore, che dovrebbe essere attribuita alla variazione dei componenti della cella dopo l'invecchiamento [360]. Il valore inferiore di T_0 risulta dalla crescita dello strato SEI metastabile durante l'invecchiamento [361]. Per quanto riguarda l'abbassamento di T_{tr} , potrebbe essere associato alla decomposizione degli elettroliti e alla generazione di placatura al litio durante l'invecchiamento [362]. La degradazione dei componenti della cella rende la stessa più reattiva; infatti, la chimica dei materiali degli elettrodi influisce notevolmente sulla loro stabilità termica a temperature elevate. Allo stesso modo, anche le celle complete composte da sostanze chimiche diverse mostrano vari comportamenti termici in condizioni abusive, pertanto i dispositivi ARC vengono spesso utilizzati per rivelare la sicurezza di celle con diverse caratteristiche chimiche e analizzare gli effetti di nuovi materiali sulla stabilità della cella [357], [363], [364]. La Figura 67(c) mostra i profili ARC delle celle di dimensioni NMC111, LMO e LFP 18650 completamente cariche. Tutte e tre le celle mostrano un autoriscaldamento a circa 90°C, ma le celle NMC111 e LMO raggiungono valori molto più grandi di TM (rispettivamente 731 e 581°C) rispetto a quello di LFP, 259°C. Uno dei motivi è la differenza tra le capacità delle celle. Inoltre, il tasso di autoriscaldamento dell'LFP è il più basso tra questi tre materiali, ciò è attribuito non solo alla sua capacità inferiore, ma anche alla sua stabilità termica molto migliore, questo argomento verrà approfondito nei dettagli nel paragrafo 4.1.3. Sebbene i tassi di autoriscaldamento di NMC111 e LMO siano quasi nello stesso intervallo, i valori di TM delle NMC111 sono maggiori, rivelando una maggiore quantità di calore ceduto e una peggiore sicurezza. Questi profili di reazione suggeriscono che i materiali catodici contribuiscono in modo significativo all'entità della generazione di calore della cella, come individuato da Zaghbi et al. [365], l'argomento che verrà approfondito nel paragrafo 3.3.2.

⁶ Jelly roll: Il design jelly roll o Swiss roll è il design utilizzato nella maggior parte delle batterie ricaricabili cilindriche, tra cui nichel-cadmio, nichel-metallo idruro e ioni di litio; il cui design prende il nome per la sezione trasversale della batteria.

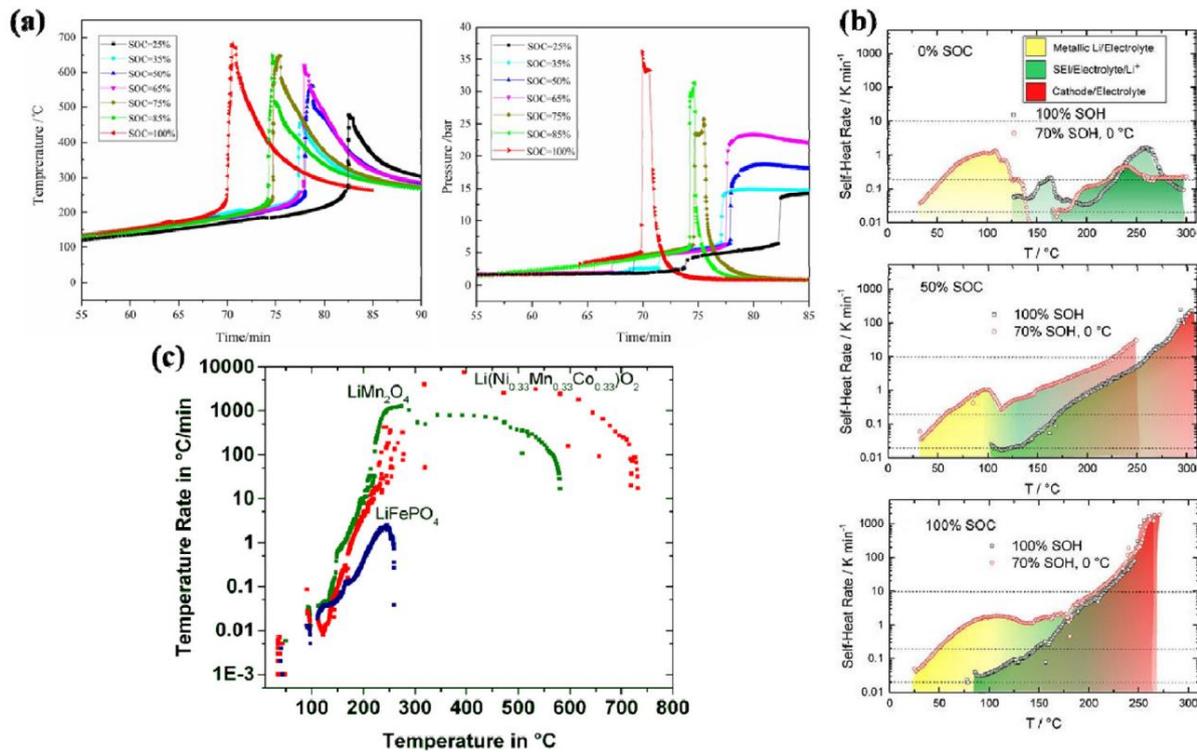


Figura 67, (a) La temperatura della superficie della cella e la pressione interna per celle NMC532 nuove con SOC diversi [362]; (b) Profili ARC di celle invecchiate e nuove caricate a 0% SOC, 50% SOC e 100% SOC. Le linee tratteggiate rappresentano la temperatura di inizio delle reazioni esotermiche, la temperatura di inizio dell'instabilità termica e la temperatura dell'instabilità termica [366]; (c) Profili ARC per 18.650 celle con vari materiali catodici [350].

La strumentazione ARC permette di rilevare i comportamenti di fuga termica sottoposti a tipologie di test differenti rispetto al surriscaldamento, come si illustrerà al paragrafo 3.9 e nel capitolo 4 con le prove sperimentali.

3.3.2 MISURE DI REATTIVITÀ DEI SINGOLI MATERIALI DELLA CELLA E LA LORO INFLUENZA SULLA SICUREZZA

Si è riscontrato nel precedente paragrafo che la chimica della cella influenza la reattività della stessa in caso incidente. Nello specifico lo studio “Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance” di “Daniel H. Doughty” [367] approfondisce come variando la chimica del catodo, dell’anodo, del separatore e dell’elettrolita ci sia una variazione nel comportamento della cella in condizioni critiche e come quindi come la scelta dei componenti sia direttamente correlata alla sicurezza.

Le celle agli ioni di litio hanno una buona capacità di accumulo rispetto alle altre perché hanno materiali elettrodici più reattivi, che si decompongono a temperature più elevate per produrre ossigeno che reagisce esotermicamente con i materiali organici all'interno della cella.

Le sezioni successive trattano due classi di batterie ricaricabili agli ioni di litio: quelle con anodi di carbonio ed elettroliti liquidi (celle agli ioni di litio), quelle con anodi di carbonio ed elettroliti polimerici (celle ai polimeri). Ogni classe ha diverse varianti, che riflettono il compromesso tra le scelte dei materiali effettuate dal produttore. La scelta dei materiali catodici è probabilmente la scelta più importante che determina la sicurezza, densità di energia, potenza e durata di una particolare chimica ricaricabile al litio, che verrà illustrata tramite un confronto tra i materiali di diverse chimiche.

L'ARC è una tecnica comune utilizzata per misurare la reattività dei materiali delle batterie e delle celle piene ed è particolarmente adatta per caratterizzare le batterie. La prova di instabilità chimica viene verificata tramite l'autoriscaldamento di una cella o dei materiali della stessa a temperatura elevata. Il grafico della velocità di autoriscaldamento rispetto alla temperatura della cella fornisce una buona caratterizzazione dell'instabilità chimica. Nei grafici saranno mostrate le velocità di autoriscaldamento, espressa in gradi centigradi al minuto [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$], rispetto alla temperatura della cella per celle agli ioni di litio 18650 con catodi diversi. I parametri chiave misurati da ARC sono la temperatura iniziale, la velocità massima di autoriscaldamento e l'ampiezza della temperatura del picco di fuga termica.

3.3.2.1 REATTIVITÀ DEI MATERIALI CATODICI

La scelta del catodo ha la maggiore influenza sulla sicurezza della cella [368]. Vengono analizzati i principali catodi in commercio.

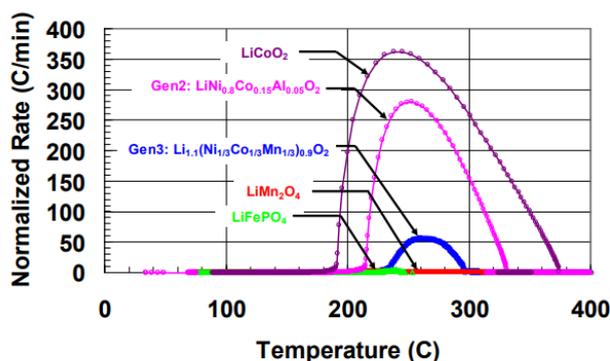


Figura 68, Tasso di autoriscaldamento di una cella intera 18650 misurata da ARC con differenti catodi [367], [369].

Le celle LiCoO₂ sono chiaramente meno stabili delle celle composte da altri ossidi di metalli misti mostrati nella figura 68, ciò lo si definisce osservando le temperature di inizio della reazione che sono più basse e i tassi di autoriscaldamento sono significativamente superiori. Si osserva però che tutti i composti risultano essere instabili a temperature elevate.

Uno studio di “J. R. Dahn et al” ha dimostrato che la maggior parte delle sostanze chimiche catodiche si decompongono e sviluppano ossigeno [370]. Degli studi hanno analizzato la produzione di ossigeno durante la decomposizione del catodo ad alta temperatura correlandola alle esoterme osservate negli esperimenti ARC [371] i cui risultati mostrano che il LiFePO₄ non genera ossigeno anche quando è completamente decomposto ad alte temperature, è dunque caratterizzato da una velocità di riscaldamento più bassa durante la fuga termica, come si può riscontrare in figura 68.

La figura 69 è l'ingrandimento della precedente in cui si osservano i picchi di fuga termica dove si vede chiaramente che le velocità di riscaldamento più basse si verificano per il LiMn₂O₄ per la poca generazione di ossigeno e LiFePO₄ con nessuna generazione di ossigeno. La fuga termica in queste celle è dominata dalle reazioni anodo/elettrolita risultanti dalla rottura finale dello strato protettivo SEI.

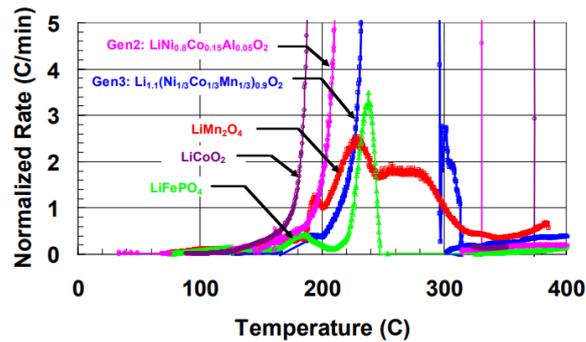


Figura 69, Vista espansa dei profili ARC presentati in figura 68 [367], [369]

In figura 70 vengono mostrati i profili del “thermal ramp” delle tipologie di catodo precedenti. Sebbene non siano così sensibili come ARC, i profili mostrano lo stesso ordine di risposta della cella con una ridotta generazione di ossigeno. Si può riscontrare dalla figura 70 che l'inizio della decomposizione del catodo inizia tra 150°C e 250°C. I catodi che mostrano una temperatura maggiore di decomposizione sono: LiMn₂O₄ e LiFePO₄, ciò dimostra ancora una volta che sono più resistenti agli abusi termici.

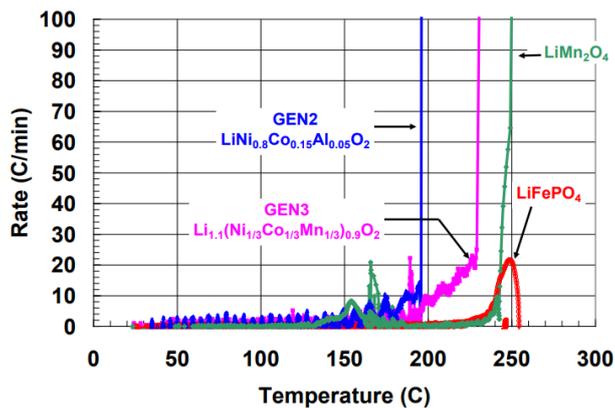


Figura 70, Inizio dell'autoriscaldamento nell'esperimento di “thermal ramp” su celle agli ioni di litio [367], [372]

A seguito di quanto illustrato le batterie composte dal catodo LiFePO₄ grazie ai loro bassi tassi di autoriscaldamento, sono le batterie agli ioni di litio più sicure oggi sul mercato.

3.3.2.2 REATTIVITÀ DEI MATERIALI ANODICI

I materiali anodici sono scelti per avere elevata capacità, bassa perdita irreversibile durante il ciclo di formazione e stabilità rispetto al ciclo ed un elevata temperatura di autoriscaldamento. Gli anodi di carbonio possono: essere basati su grafite naturale o sintetica, avere un'area superficiale variabile, avere morfologie che vanno dalla struttura a grana amorfa, sferica o traballante. La combinazione di queste proprietà del materiale influenzano la risposta termica dell'anodo in condizioni di abuso.

In figura 71 si riportano le curve DSC per tre materiali anodici di diverse morfologie: anodo in carbonio duro Sony, MCMC (GEN1) e grafite a scaglie MAG10 (GEN2), immersi nell'elettrolita. I risultati hanno mostrato una rottura dello strato SEI a partire da circa 120°C per le 3 tipologie, ma con velocità di reazione diverse all'aumentare della temperatura. La tipologia MAG10 ha mostrato il più alto livello di reazione a causa dello scarso strato SEI che si è formato sui bordi delle particelle.

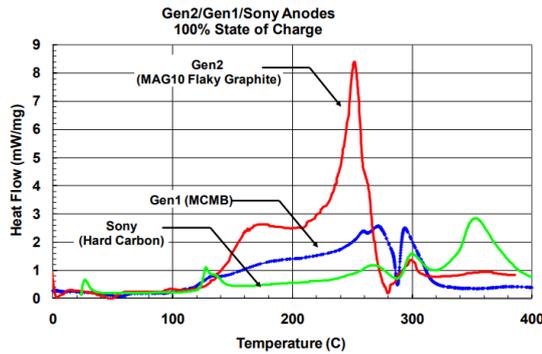


Figura 71, Profili DSC di materiali di carbonio anodico con diverse morfologie [367], [373]

Il contributo relativo del materiale dell'anodo e del catodo alla risposta completa della cella dipende dalla reattività specifica dei materiali attivi e dai carichi di massa di ciascuno. La figura 71 mostra un confronto DSC tra anodo, catodo ed elettrolita per un GEN2 (MCMB/LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂) cella. L'anodo può avere un'entalpia di reazione specifica altrettanto grande (o anche maggiore), ma la reazione è distribuita su un ampio intervallo di temperature. Le reazioni catodiche si verificano a temperature più elevate e in un intervallo di temperature molto più piccolo che è il risultato dell'instabilità termica della fase 3 ad alta velocità.

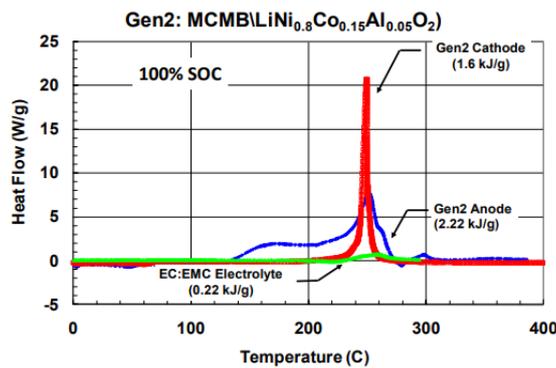


Figura 72, Profili DSC che mostrano il contributo di anodo, catodo ed elettrolita al calore della cella reazioni [374]

Gli anodi di grafite utilizzati nella tecnologia comune sono solo 50 mV circa superiori al potenziale del litio. Il basso potenziale suscita preoccupazione riguardo alla placcatura del litio in molti scenari di ricarica aggressivi o quando la densità di corrente locale non è uniforme. La perdita di litio dovuta a reazioni collaterali, come la formazione di SEI, può eventualmente portare a uno squilibrio nella litiazione del catodo. La modalità di guasto delle celle agli ioni di litio in condizioni di instabilità termica solitamente inizia con la dissoluzione dello strato protettivo SEI sull'anodo, consentendo un rapido riscaldamento e una potenziale instabilità termica.

3.3.2.3 STABILITÀ TERMICA DEL SEPARATORE

Un separatore ideale sarà caratterizzato da una brusca transizione verso una resistenza molto elevata ad una temperatura relativamente bassa, un robusto stallo ad alta tensione ed un'ampia finestra di stabilità della temperatura. Specialmente la sicurezza delle celle dipende dalla stabilità del separatore in condizioni estreme di temperatura e stress meccanico. I separatori sono generalmente classificati in tre gruppi [375]:

- 1) Membrane polimeriche microporose
- 2) Non-woven fabric mats.
- 3) Membrane composite inorganiche.

I separatori migliorano la sicurezza delle celle perché sono caratterizzati da proprietà di elevata resistenza meccanica (resistenza alla perforazione), elevata stabilità termica e proprietà di arresto. Quest'ultimo avviene quando un componente del materiale separatore (solitamente polietilene) si scioglie e limita la conduzione ionica attraverso la cella, come discusso al paragrafo 3.2.1.4. Questa funzione può impedire un ulteriore riscaldamento della cella, così limitando la temperatura ben al di sotto dell'instabilità termica. L'efficacia dello spegnimento dipende dal fatto che la temperatura della cella inizi effettivamente a diminuire immediatamente. Se la temperatura continua a salire a causa: della conduzione elettrica parziale (spegnimento parziale), delle continue reazioni chimiche esotermiche o di fonti di riscaldamento esterne, gli effetti termici possono diffondersi ad altre parti della cella o del modulo, innescando un effetto domino. Nella figura 73 si osservano i valori di impedenza del separatore e la “finestra di stabilità termica” della temperatura durante la quale interviene.

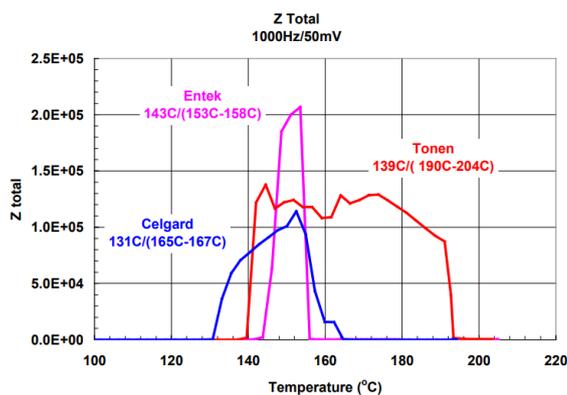


Figura 73, Impedenza dei materiali separatori imbevuti di elettrolita che mostra lo spegnimento e il finestra di stabilità della temperatura [367], [373].

3.3.2.3 REATTIVITÀ DELL'ELETTROLITA

Le batterie agli ioni di litio utilizzano elettroliti a base organica rispetto ad altri sistemi di accumulo elettrochimico. Questi elettroliti sono quasi universalmente basati su combinazioni di carbonati alchilici lineari e ciclici, sono sufficientemente stabili (la stabilità cinetica deriva dal SEI protettivo, che limita la reattività con la superficie dell'anodo) da consentire l'uso di litio e LiC_6 come componente attivo anodico. Gli elettroliti liquidi hanno una buona conduttività, che si traduce in celle ad alta potenza. Tuttavia, questi elettroliti organici presentano un'elevata volatilità e infiammabilità che pongono un serio problema di sicurezza per il loro utilizzo nel settore dei trasporti. In condizioni estreme di tensione e temperatura, questi elettroliti possono reagire con i materiali attivi sia dell'anodo che del catodo per rilasciare calore e gas significativi, come mostrato nelle sezioni precedenti. La scelta degli elettroliti si basa spesso su criteri prestazionali: la conduttività, intervallo di temperatura (alta e bassa) e stabilità dell'intervallo di tensione. Esistono molte combinazioni di specie di solventi: rapporti di solventi, sali elettrolitici e additivi, di cui si è discusso al paragrafo 3.2.1.3.

Si vuole approfondire l'influenza della scelta dell'elettrolita sulla sicurezza, sulla stabilità termica e sulla tolleranza agli abusi della cella. Alcuni materiali che hanno proprietà prestazionali superiori, come LiAsF_6 , ma non può essere utilizzato a causa della sua elevata tossicità. Alcune specie di solventi, come il PC, hanno una concentrazione limitata perché causano la rottura dei grani di grafite dell'anodo. Nella scelta dell'elettrolita spesso non si tiene pienamente conto dell'effetto sulla risposta della cella durante un evento di abuso. Ad esempio, l'effetto degli elettroliti sul picco della reazione di fuga termica in un nichel-cobalto-alluminio ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) (GEN2) è mostrata nella Figura 74. La tipologia “EC:PC:DMC(1:1:3)/1,2M LiPF_6 ” di elettrolita ha ridotto significativamente la cinetica del picco di reazione incontrollata senza influenzare l'entalpia totale della reazione data dall'ampiezza del picco.

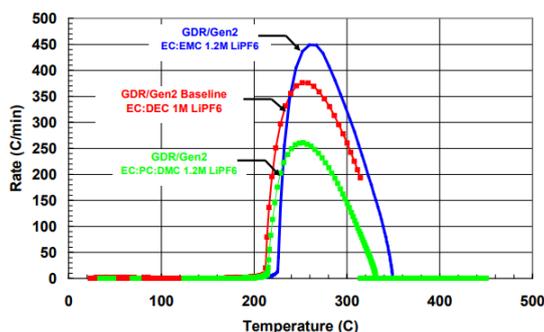


Figura 74, Profili ARC delle celle GEN2 18650 con diverse specie di elettrolita solvente [367], [373]

L'effetto di smorzamento descritto, si accentua maggiormente per la chimica del catodo GEN3, che risulta essere più stabile $[Li_{1.1}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.9}O_2]$ come mostrato nella Figura 75.

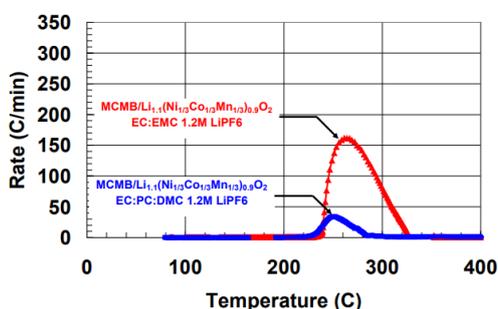


Figura 75, Profili ARC per celle GEN3 18650 con elettrolita EC:EMC (3:7) e EC:PC:DMC (1:1:3) solventi [367], [373].

L'energia rilasciata dalla reazione dell'elettrolita con i materiali attivi dipende fortemente dalla chimica della cella e dal SOC. Le reazioni più energetiche derivano dall'ossigeno rilasciato durante la decomposizione del catodo e la successiva ossidazione dell'elettrolita. La figura 76 mostra i singoli contributi degli elettrodi della cella alla risposta termica dell'intera cella per una cella GEN3 per poter individuare in modo chiaro su chi abbia il ruolo principale sulla reazione. Gli elettrodi completamente carichi sono stati rimossi da una cella e risigillati in un contenitore 18650 con l'elettrolita. Per questa chimica, le reazioni con l'elettrolita sono comparabili nell'intero intervallo di temperature sia per l'anodo che per il catodo. Chimiche delle celle con rilascio di ossigeno minimo o nullo, ad esempio, $LiMn_2O_4$ e $LiFePO_4$ avranno risposte termiche determinate quasi interamente da reazioni anodo/elettrolita.

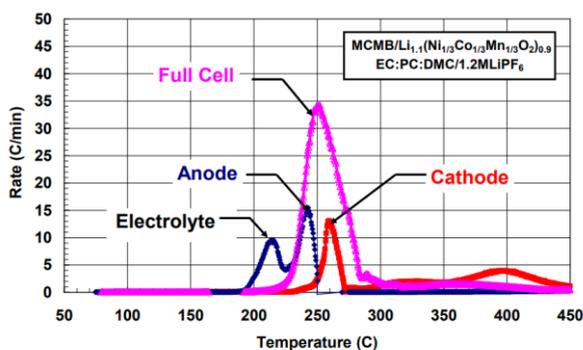


Figura 76, Profili ARC degli elettrodi anodici e catodici nell'elettrolita rispetto alla cella piena risposta [367], [373]

Di seguito sono riportate le entalpie di combustione per alcuni solventi comuni [376], [377]:

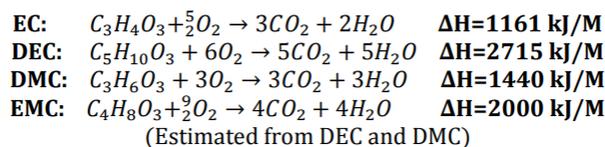


Figura 77, le entalpie di combustione per alcuni solventi comuni [367].

Le entalpie di combustione calcolate in base alle moli di ossigeno sono relativamente simili per tutti i solventi, con una media di 460 kJ/mole di O₂. Tuttavia, la quantità di ossigeno rilasciata anche da alcuni dei catodi più reattivi non è minimamente sufficiente a provocare la combustione completa dell'elettrolita. Ne è un esempio il "GEN3 LiNi_{1-xy}Mn_xCo_yO₂" che fornisce solo ossigeno sufficiente per reagire con il 5% – 15% dell'elettrolita. La restante parte di materiale non reagito prende il nome di "elettrolita ventilato", che può bruciare esternamente nell'aria con un rilascio di energia molte volte superiore a quello delle entalpie di reazione interne (come mostrato nella Figura 78).

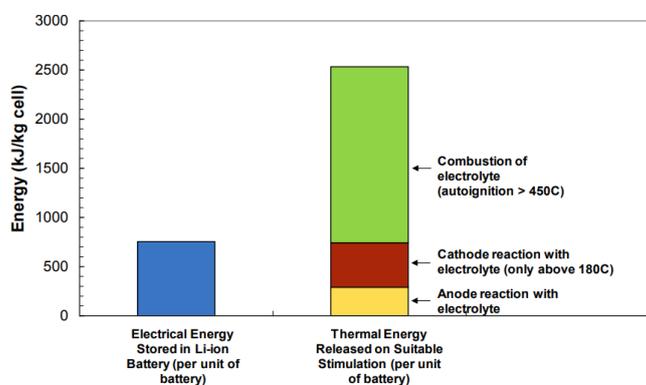


Figura 78, Confronto tra l'energia elettrica immagazzinata e l'energia rilasciata dalla decomposizione reazioni [367], [378]

Dalla figura 78 si osserva un rilascio energetico significativamente superiore che rispetto alle entalpie interne che permettono l'accumulo di energia. Infatti, sull'ordinata del grafico è possibile leggere la quantità di energia accumulata per chilogrammo di cella, che risulta essere inferiore al rilascio energetico che può verificarsi in caso di incidente, data l'aggiunta del quantitativo energetico legato alla reazione dell'elettrolita (ventgas) con l'ossigeno nell'aria esterna.

L'infiammabilità dell'elettrolita gassoso è un importante problema di sicurezza irrisolto per le batterie agli ioni di litio. Gli scenari di incidente che coinvolgono la combustione dell'elettrolita hanno le conseguenze più gravi, con guasto a cascata di altre celle nel pacco batteria e coinvolgimento di materiali e strutture adiacenti. Per questa ragione nel capitolo 4 si svilupperanno dei test sperimentali atti a simulare gli incidenti finalizzati a raccogliere dati e caratterizzare la fuga termica delle celle.

3.4 INFLUENZA DELLO STATO DI CARICA (SOC) SULLA SICUREZZA

Lo stato di carica (SOC) influenza le reazioni di fuga termica; dunque, ai fini di contenere le esplosioni in termini di energia rilasciata si può procedere tramite una riduzione dello SOC. Infatti, le normative sul trasporto internazionale nel 2016, sia IATA che ICAO hanno emesso dei limiti sul SOC delle celle e batterie agli ioni di litio (UN 3480-PI965 come mostrato nelle Tabelle 6 E7) che deve essere non superiore al 30% della loro capacità nominale di progetto. Le celle e/o le batterie con un SOC superiore al 30% possono essere spedite solo con l'approvazione dello Stato di origine e dello Stato dell'operatore alle condizioni scritte stabilite da tali autorità [379], [380], [381].

Gli effetti della riduzione dello stato di carica sono stati analizzati nello studio “Self-heating ignition of open-circuit cylindrical Li-ion battery pile: Towards fire-safe storage and transport” di “Yanhui Liu, Peiyi Sun, Shaorun Lin, Huichang Niu, Xinyan Huang” [382] che ha analizzato il comportamento in fuga termica di una o più celle a diversi stati di carica di cui si riporta un estratto. Lo studio è stato effettuato con celle 18650 ((ICR18650–22P, Samsung SDI Co., Ltd, con la chimica LiNiMnCoO_2 o NMC_{111}) ed hanno realizzato dei moduli unendo delle celle come mostrato nella figura 79.

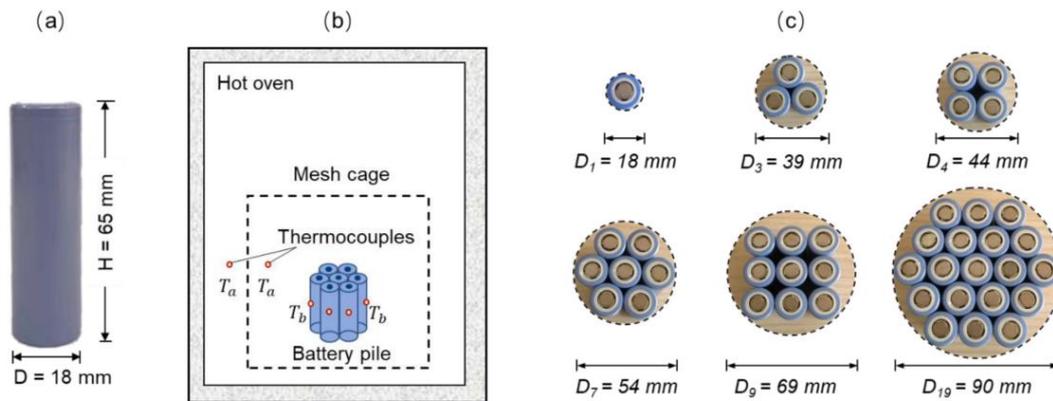


Figura 79, setup delle celle per le prove [382]

Le celle sono state testate in un forno da 408 litri (figura 80) per eseguire delle prove di autoriscaldamento rispettando le normative EN 15188:2007.

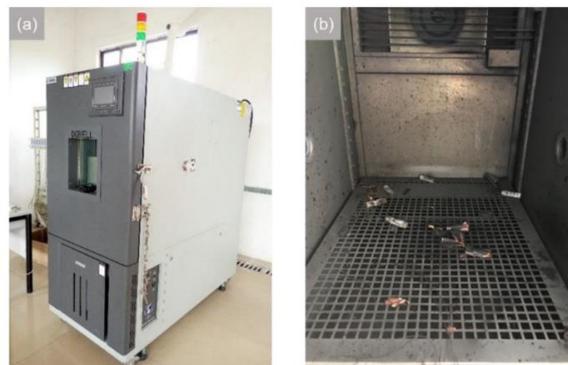


Figura 80, forno per le prove sulle celle [382].

I risultati delle prove mostrano le temperature caratteristiche per lo sfogo e la fuga termica.

La temperatura a cui avviene la perdita dell'elettrolita è fortemente influenzata dallo stato di carica come mostrato nella figura 81. Da quest'ultima si osserva che la temperatura di perdita diminuisca all'aumentare del SOC, come previsto, è insensibile alle dimensioni della pila di batterie. Nello specifico, la temperatura di guasto per il SOC 30%, 80% e 100% è rispettivamente $203 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $190 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ e $163 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Ciò è dovuto al fatto che la temperatura critica di decomposizione è inferiore per le celle con livelli di SOC più elevati [382].

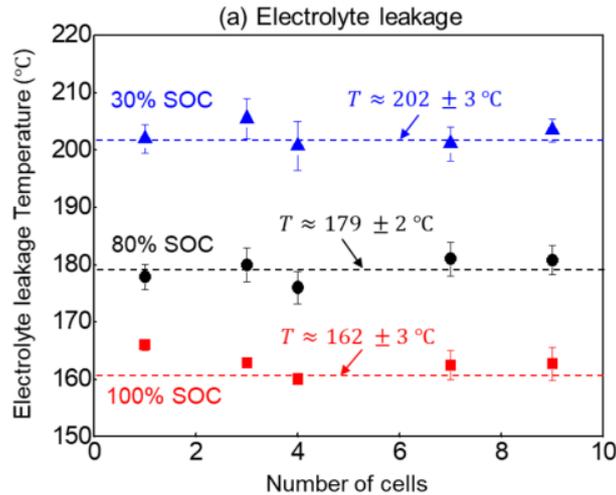


Figura 81, temperatura di perdita dell'elettrolita a diversi SOC [382].

Un altro aspetto da osservare è la temperatura superficiale caratteristica all'inizio della fuga termica diminuisce con l'aumentare del SOC (figura 82); quindi, celle con un SOC inferiore hanno un avvio del TR ritardato rispetto a celle con uno stato di carica superiore. Nello specifico, l'instabilità termica avviene a circa 260 °C per il 30% di SOC e a circa 230 °C per l'80% e il 100% di SOC, il che concorda bene con il valore riportato in letteratura dell'analisi termica [383] e test su batteria singola [356], [384]. Dai risultati si osserva che la temperatura di inizio della fuga termica è irrilevante per il numero di celle, come previsto.

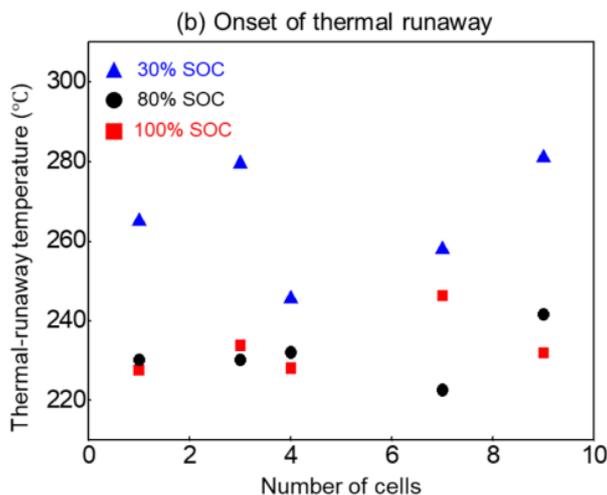


Figura 82, Temperatura di inizio fuga termica per le celle a differenti SOC [382].

La temperatura di picco della fuga termica si riduce significativamente in funzione del SOC come illustrato nella figura 83. All'aumentare del SOC, la combustione della batteria diventa più intensa, così la temperatura di picco aumenta. Inoltre, per una batterie di più celle, la fuga termica inizia a propagarsi tra di esse [385], [386], in questo modo la fiamma a getto e l'esplosione della batteria diventa più distruttiva. Dunque, il riscaldamento dalla fiamma alla batteria può aumentare ulteriormente la temperatura della cella: da meno di 300 °C per una singola cella a 600~900 °C per un modulo di celle (nel caso in esame), ponendo un grave rischio di incendio e rischio in termini di sicurezza.

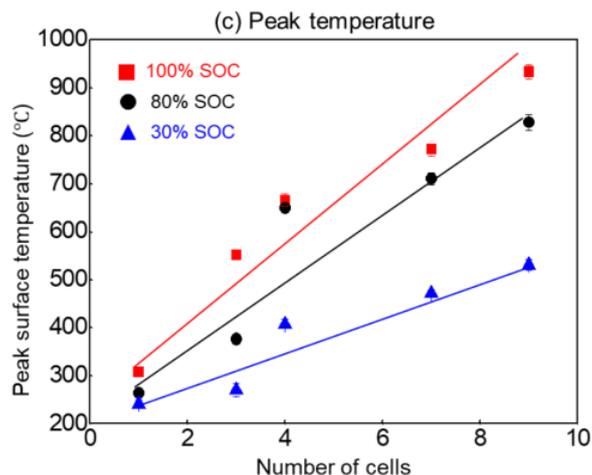


Figura 83, Picco di temperatura in funzione dello stato di carica e del numero di celle [382]

Si riporta la figura 84 contenete i risultati della temperatura di ambiente per l'autoaccensione, osservando come sia necessaria una maggiore temperatura affinché la cella con un SCO inferiore si auto inneschi.

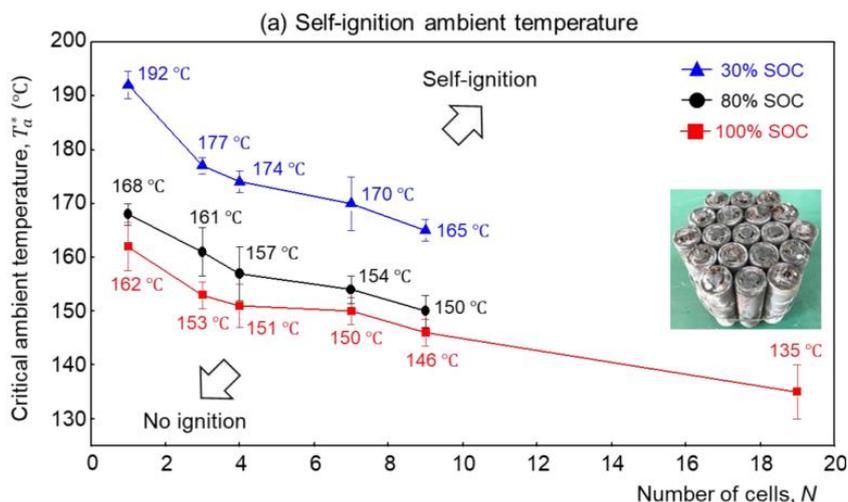


Figura 84, Temperatura di ambiente per l'autoinnesco [382]

I risultati confermano le ragioni per cui il valore limite di SOC del trasporto aereo sia il 30% [387], ciò è un vantaggio dal punto di vista della sicurezza della linea dato che i numeri mostrano una significativa riduzione degli inneschi e degli effetti della fuga termica.

3.5 LIMITI DI ESPLOSIONE E SOVRAPPRESSIONI

Le batterie LiB a seguito di un cortocircuito interno possono innescare la fuga termica con il rilascio di gas esplosivi e generando così problematiche di esplosività della cella. In questo paragrafo si vuole valutare gli effetti di concentrazione ed gli intervalli di esplosività legati alle concentrazioni dei gas, tramite un estratto dell'articolo "Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: A comparative study" di "Huaibin Wang, Hui Xu, Zelin Zhang, Qinzhen Wang, Changyong Jin, Changjun Wu, Chengshan Xu, Jinyuan Hao, Lei Sun g, Zhiming Du, Yang Li, Junli Sun, Xuning Feng" [388].

Secondo Huiabin Wang la quantificazione dell'esplosione del gas di sfiato delle celle LIB vengono valutata tramite tre indicatori chiave: 1) limite di esplosione, 2) massima sovrappressione di esplosione, 3) velocità di

combustione laminare. I test indicati dallo studio sono stati effettuati sulle celle con SOC del 100% riportate in tabella 19.

Sample Cathode	Mass	Voltage	Geometry	Energy Density	Shape	Capacity
NCM111	820±3g	2.8–4.3V	148 × 27 × 92 mm	165 Wh/kg	Prismatic	37Ah
NCM523	887±3g	2.8–4.3V	148 × 27 × 102 mm	205 Wh/kg	Prismatic	50Ah
NCM622	863±3g	2.8–4.3V	148 × 27 × 96 mm	211 Wh/kg	Prismatic	50Ah
NCM811	817±3g	2.8–4.3V	148 × 27 × 96 mm	236 Wh/kg	Prismatic	53Ah
LFP	550±3g	2–3.65V	70 × 30 × 130 mm	140 Wh/kg	Prismatic	23Ah

Tabella 19, tipologie di celle analizzate nello studio [388].

3.5.1 LIMITI DI ESPLOSIONE

I gas di sfiato rilasciati dalle celle possono innescarsi in una esplosione se hanno valori di concentrazione compresi tra i limiti di esplosività: limite inferiore di esplosività LEL ed il superiore UEL. Le celle NMC, indipendentemente dalla quantità di nichel contenuta nel loro catodo hanno limiti di infiammabilità simili ed anche le sovrappressioni di esplosione dei gas del TR scaricati simili tra di loro. Le celle LFP sono più infiammabili delle NMC a causa del contenuto più elevato di H₂ e minori contenuti di CO e CO₂; infatti, il LEL di TR ventilati è stato 5,4% per le LFP ed invece di 9-9,5% per le NMC, dunque, richiedono una quantità superiore di concentrazione. Dal punto di vista del limite superiore UEL, quello delle NMC è lievemente superiore delle LFP, confermando la maggiore esplosività delle LFP rispetto alle NMC dato un maggiore range come si può osservare nel grafico inferiore.

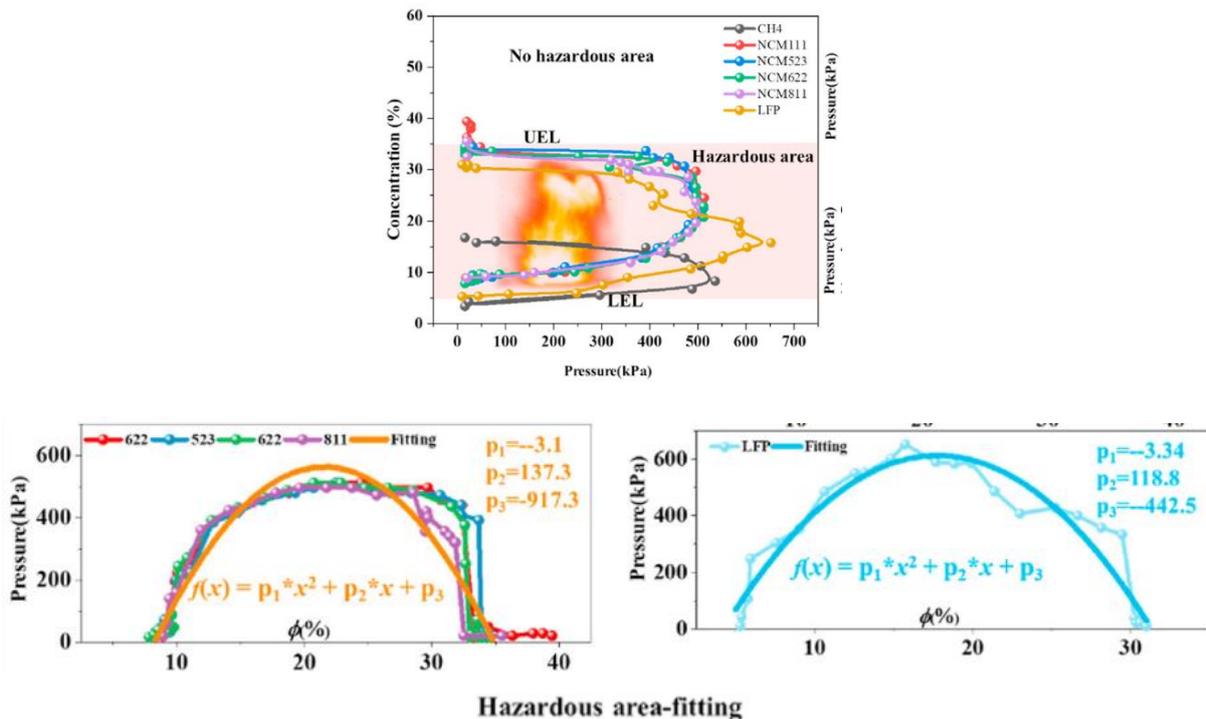


Figura 85, limite di esplosione dei gas di scarico della batteria durante il montaggio in TR e in aree pericolose (UEL, LEL e penisola di esplosione sono stati contrassegnati) [388]

3.5.2 SOVRAPPRESSIONE MASSIMA DI ESPLOSIONE

Le sovrappressioni dell'esplosione associata al TR sono state superiori per le celle NMC che hanno raggiunto valori di pressione massima di 651 KPa mentre le LFP 512 KPa. Nella tabella 20 vengono riportati i parametri di combustione ed esplosione dei gas in fuga termica per LIB con catodo diverso che sono mostrati anche nei

grafici in figura 86, in cui compare il parametro ϕ espresso in percentuale che indica la concentrazione di fumi per avere il valore massimo della sovrappressione, il cui valore è riscontrabile dai grafici precedenti.

Sample	Lower explosive limit LEL/%	Upper explosive limit UEL/%	p_{max} (kPa)	ϕ /%
NCM111	9.56	33.32	512	22.48
NCM523	9.05	34.88	512	22.49
NCM622	9.75	32.97	512	24.78
NCM811	9.21	31.40	496	23.74
LFP	5.39	30.28	651	15.75

Tabella 20, parametri di combustione ed esplosione dei gas in fuga termica per LIB con catodo diverso [388]

Per caratterizzare la distruttività di una esplosione è stato realizzato un indice di esplosione di cui si riporta l'equazione in cui si osserva che è proporzionale al tasso di aumento della pressione.

$$K = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{max} * V^{\frac{1}{3}} = \left[MPa * \frac{m}{s}\right] \quad (5)$$

Nell'equazione compare V che è il volume della camera di prova e compare il tasso di crescita della pressione. I valori di: pressione, tasso di crescita di pressione ed indice di esplosione, associati alle celle vengono riportati nei grafici seguenti.

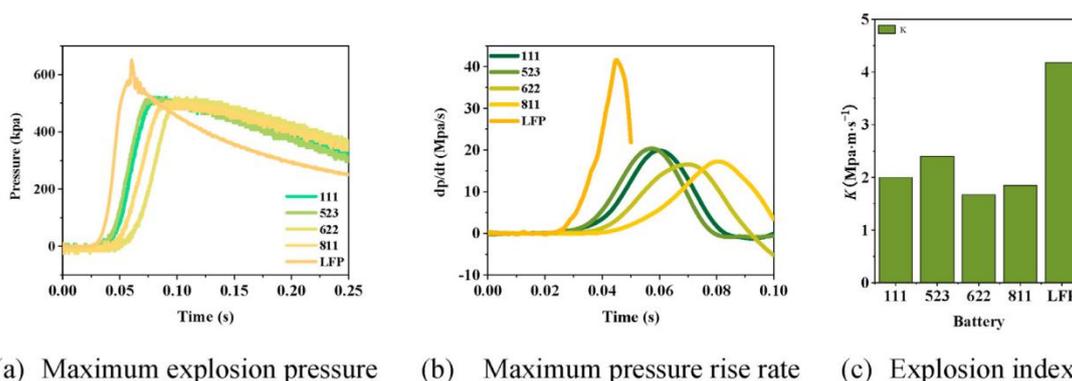


Figura 86, Rischio di esplosione quantificato dei gas TR scaricati da diversi tipi di batterie [388]

Dalla figura 86.b si osserva che i valori di tasso di crescita della pressione massima per le LFP sia di 48.1 Mpa/s che è molto maggiore rispetto a quello delle celle NMC 16 – 20 Mpa/s. In figura 86.c si osserva che il valore dell'indice di esplosione dei gas emessi dalla batteria LFP è doppio rispetto a quello delle batterie NCM, indicando che il danno da esplosione causato dal guasto della batteria LFP potrebbe essere più grave. Se il catodo della batteria è più ossidante il gas scaricato sarà meno infiammabile ed esplosivo e l'ordine di ossidazione delle celle analizzate è: $NCM_{811} > NCM_{622} > NCM_{523} > NCM_{111} \gg LFP$. Mentre si ha un ordine speculare nel caso di infiammabilità ed esplosività dei gas di scarico: $LFP \gg NCM_{111} > NCM_{523} > NCM_{622} > NCM_{811}$, per le NCM si hanno valori simili tra di loro nonostante le NCM_{811} hanno una densità energetica superiore (270 Wh/kg) rispetto alle NCM_{111} (180 Wh/Kg).

3.5.3 VELOCITÀ DI FIAMMA LAMINARE

La fiamma laminare è una fiamma premiscelata che ha strutture diverse a seconda del rapporto di miscelazione combustibile/aria ϕ , che serve per indicare una combustione ricca ($\phi > 1$) o una povera ($\phi < 1$). La velocità di fiamma laminare LFS del gas TR ventilato per la batteria LFP durante TR è molto più veloce di quello delle batterie NCM, come riscontrabile nella figura 87.

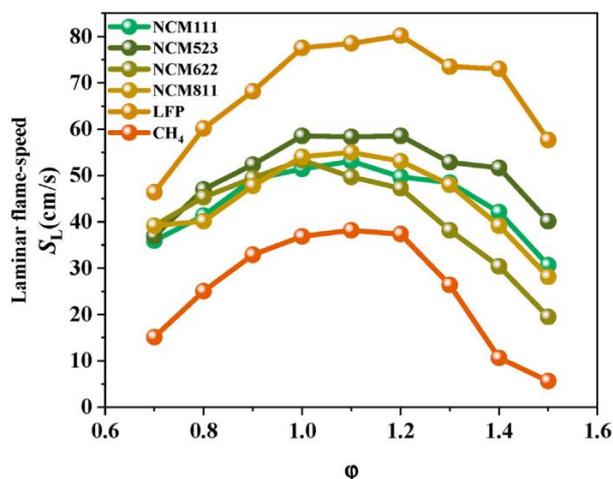


Figura 87, LFS dei gas TR ventilati per batterie con catodo diverso [388]

3.6 GAS SVILUPPATI DALLE BATTERIE IN CONDIZIONI INCIDENTALI

Le batterie possono emettere vari gas che possono rappresentare un rischio per la salute se presenti in concentrazioni elevate o in determinate condizioni. Alcuni dei gas più comuni emessi dalle batterie e i loro potenziali rischi per la salute includono:

- 1) Anidride carbonica (CO₂): è un gas inodore e incolore. L'esposizione a elevate concentrazioni di CO₂ può causare sintomi come mal di testa, affaticamento, vertigini e, in casi estremi, difficoltà respiratorie.
- 2) Monossido di carbonio (CO): è un gas incolore e insapore che può essere emesso dalla combustione dalle batterie al litio in caso di surriscaldamento o malfunzionamento. L'esposizione a concentrazioni elevate di CO può causare avvelenamento da monossido di carbonio, con sintomi che includono mal di testa, nausea, vertigini, confusione mentale e persino la morte.
- 3) Idrogeno (H₂): può essere prodotto durante il normale funzionamento delle batterie, soprattutto durante la fase di ricarica. L'idrogeno è altamente infiammabile e, se presente in concentrazioni elevate e in combinazione con l'ossigeno, può formare un'atmosfera esplosiva.
- 4) Metano (CH₄): non è tossico, ma può essere pericoloso in situazioni specifiche come asfissia per sostituzione dell'ossigeno e rischio di incendi ed esplosioni.
- 5) Etilene (C₂H₄): è un gas incolore e infiammabile che si trova naturalmente nell'ambiente e viene anche prodotto sinteticamente per vari scopi industriali. La sua tossicità dipende principalmente dalla concentrazione e dalla durata dell'esposizione.
- 6) L'acido cloridrico (HCl): È una sostanza altamente corrosiva e può causare gravi irritazioni cutanee, lesioni agli occhi e danni ai tessuti se viene a contatto con la pelle, gli occhi o le mucose.
- 7) Acido fluoridrico (HF): è un acido inorganico altamente corrosivo e tossico composto da idrogeno e fluoro, per esposizioni croniche a basse concentrazioni si possono causare danni permanenti ai tessuti e ai polmoni, portando a problemi respiratori cronici e a disturbi della salute a lungo termine.
- 8) Trifluoruro di fosforile (PF₃O): è una sostanza chimica estremamente reattiva e tossica che può rappresentare rischi significativi per la salute umana causando effetti tossici sistematici se maneggiata in modo inadeguato.

È importante utilizzare le batterie in modo sicuro per minimizzare il rischio di esposizione ai gas pericolosi. Assicurarsi di utilizzare le batterie in ambienti ben ventilati e seguire le istruzioni del produttore per il corretto utilizzo e la gestione delle batterie. In caso incidentali devono essere riportate in contenitori di sicurezza capaci di resistere alla loro eventuale fuga termica. Nei sottoparagrafi vengono riportati alcuni approfondimenti riguardanti i gas rilasciati.

3.6.1 GAS A DIVERSI SOC

Lo studio “On explosion limits of NCA battery vent gas” di “ Ruiguang Yu, Jie Liu, Wenkai Liang, Chung K. Law, Hewu Wang, Mingguo Ouyang” [389] di cui si riporta un estratto, ha svolto un’analisi sulle batterie $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (NCA), si sono osservati i gas rilasciati dalla valvola di sicurezza (BVG) per differenti stati di carica, e sono stati analizzati i gas H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 e CO_2 valutandone le concentrazioni (figura 88).

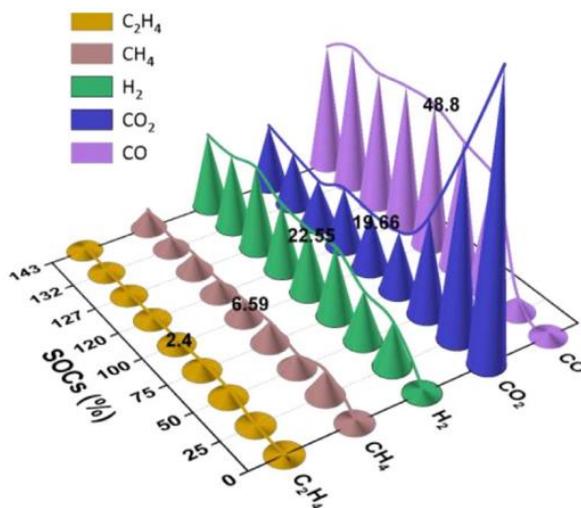


Figura 88, concentrazione di sostanze nei gas rilasciati dalle batterie a diversi SOC [389]

Si osserva dall’immagine che quando il SOC è inferiore a circa il 25%, il gas inerte CO_2 domina, superando il 60%. All’aumentare del SOC, le componenti del gas combustibile aumentano e rimangono gradualmente stabili quando il SOC supera il 75%. Tra questi, la percentuale di CO è la più alta, circa il 50%, seguita da H_2 , circa il 25%, mentre il gas inerte scende a circa il 20%. Inoltre, una piccola quantità di carbonati, come i carbonati lineari dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC) ed etilmetilcarbonato (EMC), possono essere inclusi nella BVG vera e propria.

3.6.2 GAS ANALISI HF E POF3

Negli ultimi anni gli studi sui gas rilasciati dalle batterie stanno analizzando in particolare i rilasci di acido fluoridrico (HF), si riporta un estratto di uno studio pubblicato su Nature “Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires” di “Fredrik Larsson, Petra Andersson, Per Blomqvist & Bengt-Erik Mellander” [345] che ha valutato le emissioni di acido fluoridrico e di trifluoruro di fosforie per un’ampia varietà di tipi di batterie (diversa chimica, design e dimensioni, riportati in tabella 21) e per diverse configurazioni di test tra cui anche lo spegnimento.

Battery	Numbers of batteries per test	Type	Nominal capacity per battery (Ah)	Nominal voltage per battery (V)	Cell packaging
A	5-10	LCO (LiCoO_2)	6.8	3.75	Prismatic hard Al-can
B	2	LFP (LiFePO_4)	20	3.2	Pouch
C	5	LFP (LiFePO_4)	7	3.2	Pouch
D	9	LFP (LiFePO_4)	3.2	3.2	Cylindrical
E	5	LFP (LiFePO_4)	8	3.3	Cylindrical
F	2	NCA-LATP ($\text{LiNiCoAlO}_2\text{-LiAlTiPO}_4$)	30	2.3	Pouch
G	2	Laptop pack*	5.6	11.1	Cylindrical

Tabella 21, tipologia batterie per i test [345]

Dalle batterie agli ioni di litio in fiamme sono state rilevate quantità significative di HF, comprese tra 20 e 200 mg/Wh di capacità energetica nominale della batteria (tabella 22), i cui risultati sono riportati nella tabella seguente di cui si ha il tasso di HF normalizzato all'energia, il rateo di calore massimo HRR normalizzato all'energia ed il calore totale rilasciato THR. Le batterie sono state valutate quando possibile a differenti valori di SOC individuando dei range di valori.

Battery	Nominal energy capacity (Wh)	Normalized total HF detected with FTIR (mg/Wh)	Normalized maximum HRR (W/Wh)	Normalized THR (kJ/Wh)
A	128	15–25	243–729	17–19
B	128	150–198	78–633	45–50
C	112	43–160	116–491	66–75
D	92	12–24	207–315	27–30
E	132	52	235	50
F	138	55	384	50
G	124	15	460	28

Tabella 22, valori HF normalizzati all'energia della cella, HRR e THR [345]

Nella seguente figura 89 si possono osservare i rilasci di calore ed il rilascio di HF nel tempo.

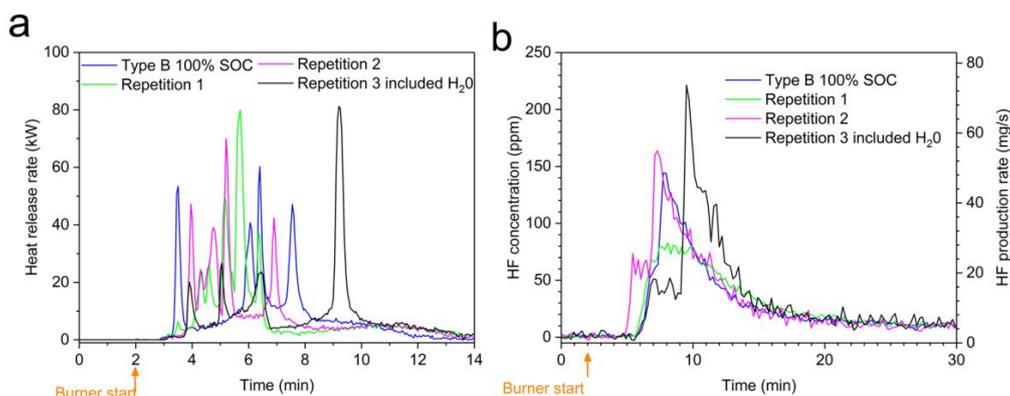


Figura 89, Ripetizione di 4 test effettuati su una cella pouch LFP 3.2V e 20 Ah [345]

L'HF può rappresentare una seria minaccia tossica, soprattutto per le grandi batterie agli ioni di litio e in ambienti confinati e le quantità rilasciate dalle batterie agli ioni di litio in fiamme sono presentate in mg/Wh. Se estrapolati per pacchi batteria di grandi dimensioni, gli importi sarebbero 2–20 kg per un sistema di batterie da 100 kWh, ad esempio un elettrico veicolo e 20–200 kg per un sistema di batterie da 1000 kWh, ad esempio un piccolo accumulatore di energia stazionario. Il livello di pericolo immediato per la vita o la salute (IDLH) per l'HF è 0,025 g/m³ (30 ppm) [390] e il valore di tossicità HF letale in 10 minuti (AEGL-3) è 0,0139 g/m³ (170 ppm) [391]. Il rilascio di acido fluoridrico da un incendio di una batteria agli ioni di litio può quindi rappresentare un rischio grave e un rischio ancora maggiore in spazi confinati o semi-confinati.

L'articolo riporta le misurazioni del POF3 (Fluoruro di fosforile), 15–22 mg/Wh, da celle di batterie commerciali agli ioni di litio sottoposte ad abusi. La rilevazione è stata effettuata per una tipologia di batteria allo 0% SOC, mostrando la complessità dei parametri che influenzano l'emissione di gas.

L'uso dell'acqua nebulizzata ha comportato un aumento temporaneo del tasso di produzione di HF, ma non ha avuto effetti significativi sulla quantità totale di HF rilasciato.

L'area di ricerca sulle emissioni di gas tossici delle batterie agli ioni di litio richiede molta più attenzione. Risultati come quelli qui presentati sono cruciali per poter condurre una valutazione del rischio che tenga conto

del gas HF tossico, valori ad oggi difficili da reperire. I risultati dello studio consentono di studiare strategie per le controazioni e la gestione della sicurezza [345].

3.7 RISCHIO DI INCENDIO PER DIVERSI STATI DI CARICA

Lo stato di carica della cella ha influenza sul rischio di incendio che è maggiore per stati di carica superiori al 50%, come sostenuto dallo studio di cui si riporta un estratto in questo paragrafo “Fire behavior of lithium-ion battery with different states of charge induced by high incident heat fluxes” di “Zhi Wang, Dongxu Ouyang, Mingyi Chen, Xuehui Wang, Zheng Zhang, Jian Wang” [392].

Lo studio vuole definire il rischio di incendio a diversi stati di carica delle celle tramite due parametri: FPI (indice di prestazione del fuoco) e FGI (indice di crescita del fuoco) [393]. L’FPI è definito come il rapporto tra il tempo di accensione e il tasso di rilascio del calore di picco, ovvero $FPI = TTI/pPHRR$. Il parametro FGI è definito come il rapporto tra il tasso di rilascio del calore di picco e il tempo al picco di tasso di rilascio di calore, ovvero: $FGI = pPHRR/TTP$. I materiali con FPI elevato e FGI basso potrebbero essere riconosciuti come caratterizzati da un livello più basso di rischio di incendio. La figura 90 mostra i valori di FPI e FGI per batterie con vari SOC sotto diversi flussi di calore incidenti. All’aumentare del flusso di calore incidente, i valori FPI delle batterie diminuiscono, mentre i valori FGI aumentano.

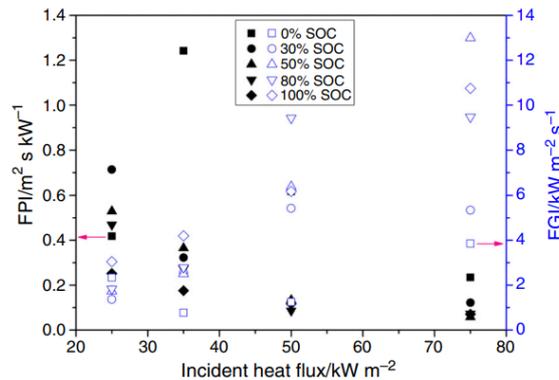


Figura 90, FPI e FGI per batterie a diversi stati di carica sotto vari flussi di calore incidenti [392].

La batteria con SOC elevato ha un FGI più grande e un FPI più piccolo a parità di flusso di calore incidente. Per la batteria SOC 0%, 50% e 100%, l’FPI è rispettivamente $0,058 \text{ m}^2 \text{skW}^{-1}$, $0,072 \text{ m}^2 \text{skW}^{-1}$ e $0,070 \text{ m}^2 \text{skW}^{-1}$ con un flusso di calore incidente di 75 kWm^{-2} . Invece l’FGI assume i valori di $12.994 \text{ kWm}^{-2} \text{S}^{-1}$, $9.471 \text{ kWm}^{-2} \text{S}^{-1}$ e $10.744 \text{ kWm}^{-2} \text{S}^{-1}$ rispettivamente per gli SOC 0%, 50% e 100%. Si può concludere che le batterie con un SOC non inferiore al 50% sono più pericolose delle altre. Petrella [394] ha proposto un metodo per combinare i parametri di combustione X e il THR per valutare il rischio termico dei materiali. X è definito come il rapporto tra pHRR e TTI, ovvero $X = pPHRR/TTI$. Il criterio di valutazione del parametro X e THR per identificare la classificazione di rischio dei materiali sono elencati nella Tabella 23.

Values	Risk classification	
	X	THR
0.1–1.0	Low risk	Lower risk
1.0–10	Intermediate risk	Low risk
10–100	High risk	Intermediate risk
100–1000	Very high risk	High risk

Tabella 23, Sistema di valutazione del rischio termico [392].

I dati sperimentali delle batterie sono riportati in figura 91. Il rischio di incendio della batteria è molto influenzato dal SOC e dal flusso di calore incidente. Il valore di X è superiore a $1,0 \text{ kWm}^{-2}\text{S}^{-1}$ e il THR è superiore a 10 kJ, indicando che le batterie utilizzate nello studio sono pericolose. Si può anche constatare che il rischio aumenta in modo significativo quando il SOC o il flusso di calore incidente aumenta. Questa consiste nei risultati dell'utilizzo di FPI e FGI per valutare il rischio di incendio.

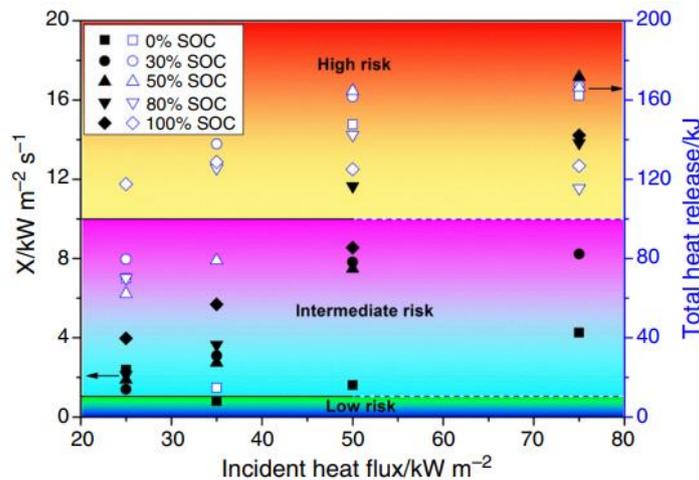


Figura 91, Il rischio di incendio per batterie a diversi stati di carica è vario flussi di calore incidenti [392].

3.8 INCENDI DI BATTERIE IN VEICOLI ELETTRICI

Dopo aver visto il fenomeno della fuga termica ed aver presentato delle misure di sicurezza con sistemi di prevenzione mitigazione, si vuole valutare cosa succeda in caso di sviluppo dell'incendio. Lo scenario di incendio è una problematica che si potrà verificare maggiormente nei prossimi anni data la maggiore diffusione dei veicoli elettrici. Si riporta un estratto dello studio "A Review of Battery Fires in Electric Vehicles" Autori: "Peiyi Sun and Xinyan Huang" [395], che presenta problematiche di incendio nei veicoli valutando gli effetti dell'impatto termico, meccanico ed elettrico nei veicoli. L'articolo illustra inoltre i dati caratterizzanti gli incendi di diverse tipologie di veicoli.

3.8.1 BATTERIE DEI VEICOLI ELETTRICI ED IL LORO RISCHIO DI INCENDIO

Gli incendi sono uno dei rischi che circondano i veicoli. Con l'aumento del numero di veicoli elettrici, hanno iniziato a diventare più diffusi anche in questa tipologia di veicoli. Per la maggior parte degli incendi di BEV e PHEV, in particolare per autoaccensione, l'incendio inizia nel sistema di alimentazione a batteria. In figura 92 vengono riportati gli esempi di alcuni incendi.



Figura 92, Tipici incidenti di incendio di veicoli elettrici negli ultimi anni: a) veicolo elettrico Renault-Samsung modello "SM3.Z.E" ha preso fuoco durante la guida il 15 gennaio 2016 in Corea [396]; b) L'autobus elettrico in cui pure batteria ha preso fuoco in una stazione di ricarica il 26 aprile 2015, Shenzhen, Cina, e questo autobus elettrico non era in carica quando ha preso fuoco [397]; c) La Tesla Model S ha rilasciato fumo durante la guida il 15 giugno 2018 in California, USA, e l'incendio è stato spento iniettando 1135 litri di acqua e schiuma [398]; d) l'incendio di un veicolo elettrico è avvenuto in un parcheggio il 20 maggio 2018, Hangzhou, Cina [399].

In termini di propulsione, la capacità della batteria può essere paragonata alla capacità della benzina nel serbatoio di un ICEV. Pertanto, l'incendio del veicolo elettrico è collegato al rischio di incendio e al pericolo associato alla cella della batteria e al sistema di alimentazione, nonché alle dimensioni e alla capacità del pacco batteria. In generale, maggiore è il numero di batterie, maggiore la quantità di energia che possono contenere, e dunque maggiore è il rischio di incendio per i veicoli elettrici [275], [400], [401]. Il numero di batterie utilizzate dai veicoli elettrici può essere molto elevato. Ciò è necessario poiché la potenza consumata da un normale veicolo elettrico è migliaia di volte maggiore e più veloce di quella di un normale smartphone. Le batterie dei veicoli elettrici devono offrire molta potenza (fino a un centinaio di kW) ed elevata capacità energetica (fino a decine di kWh). Allo stesso tempo, affrontano sfide significative legate alle limitazioni di spazio e di peso pur mantenendo un prezzo accessibile [402]. Generalmente, le batterie dei veicoli elettrici sono composte da celle, moduli e un pacco [403]. Un telaio viene utilizzato per fissare insieme le celle e proteggerle da urti esterni, calore e vibrazioni. Il pacco batteria è l'insieme che integra i moduli all'interno dell'infrastruttura del pacco. Questa infrastruttura comprende componenti strutturali, cablaggi, circuiti di raffreddamento ed elettronica di potenza [404]. Inoltre, diversi moduli sono installati con sistemi che gestiscono potenza, carica/scarica e temperatura [405]. Questi sono generalmente indicati come sistema di gestione della batteria (BMS). Questo assemblaggio condensato consente al veicolo elettrico di immagazzinare molta energia. Tuttavia, ciò rende anche difficile gestire le temperature all'interno del pacco [406]. Le proprietà delle singole celle della batteria determinano le prestazioni di guida di un veicolo elettrico. Le tecnologie convenzionali delle batterie, come quelle al piombo-acido, al nichel-cadmio (NiCd) e al nichel-metallo idruro (NiMH), sono state tutte utilizzate nei veicoli elettrici. Nonostante presentino un rischio di incendio inferiore rispetto alle LIB, la loro densità e capacità energetica, nonché la velocità di carica e scarica, sono molto più limitate. Ciò li rende inadatti ai moderni veicoli elettrici. Le LIB inventate dal Dottor Goodenough nel 1980 e commercializzate da Sony nel 1991, la LIB è stata ampiamente utilizzata in tutti i tipi di dispositivi elettrici,

compresi i veicoli elettrici ed oggi domina il mercato dei veicoli elettrici e si prevede che lo farà nei prossimi decenni [407], [408]. La popolarità delle LIB è dovuta principalmente alla loro elevata densità di energia e alla lunga durata del ciclo rispetto alle tecnologie delle batterie convenzionali [409]. Inoltre, un peso inferiore rende la LIB più adatta ai veicoli in quanto può promuovere l'efficienza dei trasporti. In base alla configurazione e al processo di produzione, esistono tre tipi: celle cilindriche, celle prismatiche e celle a sacca, come illustrato in Figura 93.

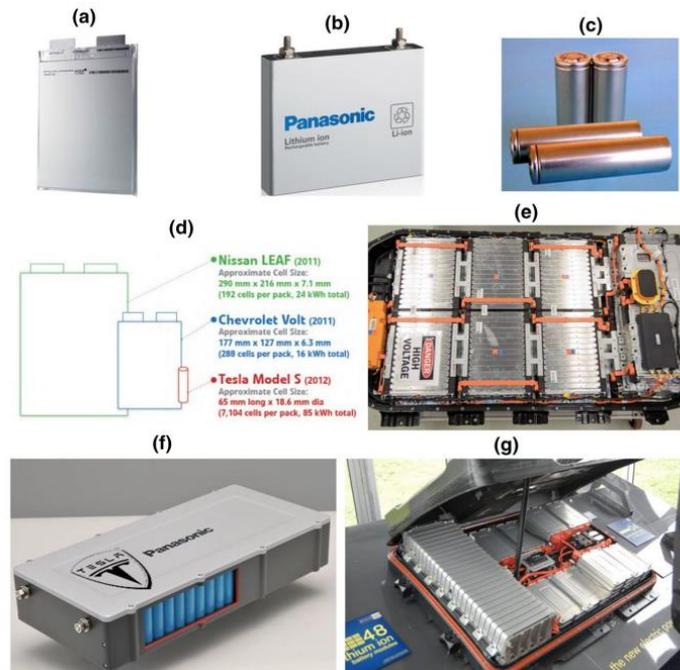


Figura 93, Tipiche celle di batteria per veicoli elettrici: a) cella a sacchetto; b) la cella prismatiche; c) la cella cilindrica; d) dimensioni approssimative delle celle della batteria dei veicoli elettrici più diffusi e il pacco batteria da 60 kWh; e) completamente assemblato da LG Chem in Corea, che utilizza 288 celle a sacchetto prismatiche; f) Il modulo batteria di Tesla, costituito da centinaia di celle cilindriche; g) Pacco batteria Nissan LEAF [395], [410], [411], [412], [413], [414].

Tutti questi tre tipi di celle sono utilizzati nei veicoli reali e nella Tabella 24 elenca i parametri di base di tre comuni celle della batteria.

Manufacturer	Configuration	Geometry (mm)	Voltage (V)	Capacity (Ah)	Specific power (W/kg)	Weight (g)
Panasonic	Cylindrical	$\varnothing 18.5 \times 65.3$	3.6	3.2	120	48.5
Hitachi	Prismatic	$148 \times 91 \times 26.5$	3.6	28	2300	720
Kokam	Pouch	$462 \times 327 \times 15.8$	3.6	240	360	4780

Tabella 24, Parametri di base di tre celle tipiche della batteria [395], [415].

In genere, la capacità delle celle LIB utilizzate nei veicoli elettrici può variare da 3 Ah a 300 Ah a seconda dei diversi tipi e produttori. A livello del veicolo, la densità energetica tipica è superiore a 100 Wh/kg, come mostrato nella tabella 24. Questa energia è legata alla chimica e alla costruzione della cella LIB. Ad esempio, Tesla utilizza NCA (nichel, cobalto e ossido di alluminio) nella cella cilindrica 18650 che fornisce elevate prestazioni con una capacità di 3,4 Ah per cella e energia specifica 248 Wh/kg [416]. Tuttavia, il rischio di incendio di un veicolo elettrico aumenta anche con l'aumentare del numero e della capacità delle batterie, poiché aumenta anche il potenziale carico energetico [401], [417], [418] come discusso nel paragrafo 3.4 e 3.7. Da quando, dieci anni fa, la batteria agli ioni di litio è diventata la principale fonte di alimentazione per i veicoli elettrici, il rischio di incendio e di LIB è diventato un problema di sicurezza significativo. Ciò è legato

alla crescente scala di impiego e alla densità energetica del pacco batteria. La stessa parola litio (come elemento chimico) contiene questioni di sicurezza [418], [419], [420]. Quando una batteria agli ioni di litio viene esposta a un impatto esterno e a condizioni operative estreme, può rompersi, emettere scintille, gas infiammabili e fumi tossici che possono essere ulteriormente infiammati e portare a combustione costante, fiamme a getto o esplosioni di gas [407], [421], [422]. Sebbene un normale sistema di batterie abbia una bassa probabilità di autoaccensione [423], [424], è vulnerabile agli impatti termici, meccanici ed elettrici esterni che possono materializzarsi durante condizioni operative o incidenti estremi. In confronto, gli impatti elettrici e le condizioni operative estreme sono rari per la maggior parte dei dispositivi elettronici portatili, come laptop e smartphone, ma sono considerati condizioni operative normali. Al contrario, le condizioni operative sono più severe per una batteria per veicoli elettrici, considerando le frequenti accelerazioni e decelerazioni in condizioni stradali e di traffico complesse. Inoltre, la capacità della batteria dei veicoli elettrici è migliaia di volte maggiore di quella dei dispositivi elettronici portatili, che significa un rischio di incendio più grave in caso di fuga termica e accensione. D'altro canto, le misure di sicurezza incluse nella progettazione del veicolo elettrico e del pacco batteria sono più avanzate, riducendo la probabilità di guasti (spontanei). Pertanto, non è appropriato valutare il rischio di incendio delle batterie nei veicoli elettrici, sulla base dell'impressione del rischio di incendio delle batterie nei dispositivi elettronici portatili.

Lo studio riportato analizza nei dettagli i seguenti argomenti:

- 1) Impatto termico.
- 2) Impatto meccanico.
- 3) Abuso elettrico.

Verranno riportati nei successivi sottoparagrafi, mentre nel capitolo 4 verranno presentati i metodi di test per effettuare le verifiche a questi tre scenari.

3.8.1.1 IMPATTO TERMICO

Gli utenti si aspettano di poter utilizzare il proprio veicolo elettrico proprio come un normale veicolo a combustione interna, cioè anche in ambienti estremamente freddi e caldi. Ad esempio, si prevede che i veicoli elettrici saranno utilizzabili in California, dove è prevista l'estate possono verificarsi temperature superiori a 45°C, o nelle strade della Norvegia e del Canada con una temperatura invernale giornaliera inferiore a -5°C e occasionalmente inferiore a -15°C, ma la batteria funziona meglio a temperatura ambiente (20 - 30°C). Temperature estremamente calde e fredde sono negative per le prestazioni della batteria e ne riducono la durata. In condizioni di temperatura elevata, possono verificarsi alcune reazioni chimiche indesiderate che possono provocare il surriscaldamento delle batterie [417], [420]. Con una scarsa capacità di distacco termico, è quindi possibile innescare una fuga termica [417], [423], che alla fine può portare a un incendio di veicoli elettrici. A temperature fredde, la resistenza interna della batteria aumenta, essa può favorire la crescita dei dendriti metallici e provocano anche ulteriori effetti di riscaldamento all'interno della batteria, che aumentano la possibilità che si inneschi un incendio della batteria [406], [417], [425].

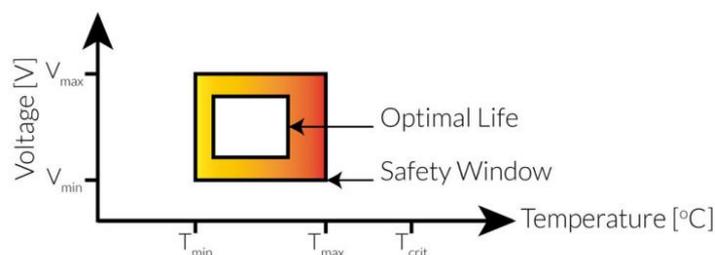


Figura 94, Le LIB dovrebbero funzionare entro un intervallo di temperatura e carica limitato per garantire durata e sicurezza ottimali [395], [426].

3.8.1.2 IMPATTO MECCANICO

La maggior parte delle celle LIB commerciali sono relativamente fragili senza la protezione di una struttura del veicolo elettrico e/o di un modulo batteria e di un involucro. Come qualsiasi altro veicolo convenzionale, l'incidente stradale è un evento che può verificarsi durante la vita di un veicolo elettrico. Tuttavia, con il design moderno delle LIB e degli EV, la grande maggioranza degli incidenti non causerà danni alla batteria [64], [427]. I pacchetti LIB sono solitamente integrati in aree altamente rinforzate del veicolo (vedere Figura 13 riportata al paragrafo 2.2 [427], [428]), con lo scopo di eliminare il rischio di penetrazione in caso di incidente. Alle velocità elevate, invece, che alcuni veicoli elettrici sono in grado di raggiungere in tempi molto contenuti [416], anche il livello di protezione più elevato non è sufficiente per prevenire in modo coerente l'incendio.

3.8.1.3 ABUSO ELETTRICO

La ricerca di carica e scarica rapida combinata con le elevate prestazioni di guida dei veicoli elettrici hanno un effetto negativo sul rischio di incendio [429], [430]. Le LIB sono progettate per ricevere e immagazzinare una quantità predefinita di energia in un determinato periodo di tempo. Il superamento di questi limiti, può essere il risultato di una ricarica troppo rapida o di un sovraccarico, potrebbe peggiorare le prestazioni o provocare guasti prematuri nella batteria. Di solito, l'abuso elettrico è accompagnato da riscaldamento per effetto Joule e reazioni chimiche interne. Il primo genera calore mentre il secondo può, col tempo, portare ad un cortocircuito interno. Alcuni incendi di veicoli elettrici possono derivare da condizioni operative inadeguate e guasti interni, come cortocircuito nel circuito ad alta tensione, sovraccarico e surriscaldamento dell'ambiente. Tuttavia, per molti veicoli elettrici, la maggior parte dei tipi di abuso elettrico non sono possibili se il loro BMS è progettato correttamente e funziona correttamente [431]. Oltre al guasto della cella della batteria, è probabile che gran parte dei casi in cui si sono verificati incidenti di "autoaccensione" o "accensione spontanea" siano legati a procedure di produzione e progettazione inadeguate e/ o componenti elettronici inadeguati, sistemi di controllo, BMS e sistemi di controllo della trasmissione di potenza. L'abuso elettrico può essere causato anche da cortocircuiti esterni, che rischia di essere un fenomeno più probabile per via dei nuovi design delle celle con i tab dallo stesso lato come le batterie balde e le celle 4680, sia nelle fasi di manipolazione delle celle che durante l'uso delle stesse in un pacco batteria. Per questa ragione il tema sarà approfondito nel capitolo 4 con prove sperimentali.

3.8.2 RILASCI DI CALORE DA INCENDI DI VEICOLI ELETTRICI

Lo studio citato in precedenza "A Review of Battery Fires in Electric Vehicles" Autori: "Peiyi Sun and Xinyan Huang" [395], di cui si riporta un estratto, analizza dati rilevanti su incendi di diverse tipologie di veicoli tramite appositi parametri. Il più importante parametri per valutare il pericolo di un incendio è il tasso di rilascio del calore (HRR) [418]. La potenza del fuoco EV può essere stimata utilizzando l'HRR del pacco batteria e l'area dell'EV. La "Guida provvisoria per i veicoli elettrici e ibridi elettrici dotati di batterie ad alta tensione" del Dipartimento dei trasporti degli Stati Uniti [432] afferma che "In caso di incendio che coinvolga un veicolo elettrico (EV) o un veicolo ibrido-elettrico (HEV), presupponiamo sempre che la batteria ad alta tensione (HV) e i componenti associati siano energizzati e completamente carichi" quindi il SOC dovrebbe essere assunto pari al 100%, che rappresenta lo scenario di incendio peggiore, per la batteria nella valutazione del rischio. Prendendo il veicolo elettrico alimentato da batterie al litio titanato (LTO) come un esempio, il flusso di calore medio (\dot{Q}_{00}) di LTO è di circa 2,3 MW/m² quando è completamente carico [433]. Ciò è paragonabile a 2 - 3 MW/m² per benzina e altri combustibili liquidi idrocarburi della stessa area di combustione [418]. Considerando la superficie di un normale veicolo elettrico lo è A_{EV} 3 m², può essere l'HRR medio di incendio di questo tipo di veicolo elettrico stimato come:

$$HRR = A_{EV}\dot{q}'' = 3 \text{ m}^2 \times 2.3 \text{ MW/m}^2 \approx 7 \text{ MW}$$

Si tratta di valori che generalmente concordano con i dati riassunti nella tabella 25. Pertanto, per il veicolo ibrido con batteria LTO, l'HRR può essere calcolato allo stesso modo, data la capacità della batteria [433]. Questo HRR calcolato potrebbe essere utilizzato per stimare il volume richiesto di acqua o altri agenti antincendio per estinguere l'incendio del veicolo elettrico.

Type	Vehicle	Weight before test (kg)	Battery or fuel capacity	PHRR (MW)	TPHRR (min)	THRR (GJ)
BEV	2011 Nissan Leaf	1520	24 kWh	6.3	40	6.4
	Unknown	1122	16.5 kWh	4.2	~ 25	6.3
	Unknown	1501	23.5 kWh	4.7	~ 20	8.5
	Vehicle 1A	Unknown	100% SOC	6	7	
	Vehicle 1B	Unknown	85% SOC	6	6	
	Vehicle 2	Unknown	100% SOC	7	10	
	2014 Vehicle A	1448	'Large' LIB 100% SOC	6.0	7	
	2013 Vehicle A	1475	'Large' LIB 80% SOC	5.9	5.8	4.9
	2013 Vehicle B	1659	'Large' LIB 100% SOC	6.9	10.2	4.7
	PHEV	Small PHEV	Unknown	Unknown	6	~ 7
Large PHEV		Unknown	Unknown	8	7.5	
2013 Vehicle C		1466	'Small' LIB 85% SOC & full tank of gasoline	6	7.5	4.6
2014 Vehicle D		1711	'Medium' LIB 100% SOC & full tank of gasoline	7.9	8.3	5.9
ICEV	Unknown	1128	Full tank of diesel	4.8	~ 20	6.9
	2003 Honda Fit	1275	10 L of gasoline	2.1	35	4.3
	Unknown	1404	Full tank of diesel	6.1	~ 30	10
	2015 Vehicle A	1096	Full tank of gasoline	7.1	6	3.3
	2013 Vehicle B	1344	Full tank of gasoline	10.8	8	5.0
Unknown	Unknown	40-50 L gasoline	7-9	~ 7		

Tabella 25, Eleno del tasso di rilascio di calore (HRR) degli EV nei recenti test antincendio su vasta scala dove TPHRR è il tempo per raggiungere PHRR e THRR è il tempo per raggiungere HRR totale [395].

Macneil [267] ha condotto diversi test su vasta scala su BEV e PHEV per misurare l'HRR e la temperatura nell'incendio dei veicoli elettrici. Per innescare un incendio, il veicolo elettrico è stato sospeso sopra un bruciatore a gas propano con un HRR fisso di 2 MW. Quindi, l'HRR del fuoco dei veicoli elettrici è stato calcolato sulla base del calorimetro dei consumi di O₂ con correzione per la produzione di CO e fuliggine. Figura 95.a mostra l'HRR misurato per tre test antincendio degli EV: 1) EV di tipo A con SOC della batteria del 100% 2) EV di tipo A con SOC della batteria dell'85% e 3) EV di tipo B con SOC della batteria di 100 %. Figura 95.b mostra l'HRR misurato di un PHEV piccolo e grande. Per un confronto migliore, gli HRR dei veicoli elettrici vengono confrontati quelli dei veicoli con motore a combustione interna (ICE) che hanno capacità del serbatoio del carburante diverse tra 40 L e 50 L. Questi test mostrano l'HRR di un valore medio di 5 - 6 MW e un valore di picco di 8 - 9 MW, che è vicino alla stima fornita dall'equazione. Inoltre, i risultati suggeriscono anche che un incendio in un veicolo elettrico e PHEV ha un HRR simile a quello dell'incendio del veicolo ICE e dell'incendio della benzina, ciò è stato osservato anche nei test di Lecocq et al. [119]. In altre parole, il rischio termico dell'incendio dei veicoli elettrici è paragonabile a quello degli incendi dei veicoli convenzionali. Sia i veicoli elettrici che quelli a benzina corrono lo stesso rischio di incendio dopo un grave incidente [432]. In effetti, il PHRR dei veicoli elettrici è addirittura inferiore a quello di un veicolo ICE, il che supporta l'opinione secondo cui i BEV puri sono più sicuri dei veicoli convenzionali o dei veicoli ibridi [434]. Tuttavia, sono necessari ulteriori test su vasta scala con diversi tipi di BEV e PHEV per valutare appieno i rischi di incendio dei veicoli elettrici.

Un altro test antincendio su vasta scala è stato condotto su un autobus ibrido elettrico diesel dall'SP Technical Research Institute of Sweden nel novembre 2014 (Figura 96) [435]. L'incendio è iniziato nel vano motore e successivamente si è propagato sull'intero autobus. L'aumento della temperatura della batteria si è verificato 7 minuti dopo l'aumento della temperatura nell'abitacolo. Una volta che la batteria inizia a bruciare, il fuoco, che era già intenso, è ulteriormente aumentato. Infine, la combustione della batteria rallenta ma rimane robusta per un tempo molto lungo, tipico dell'incendio di una batteria LFP.

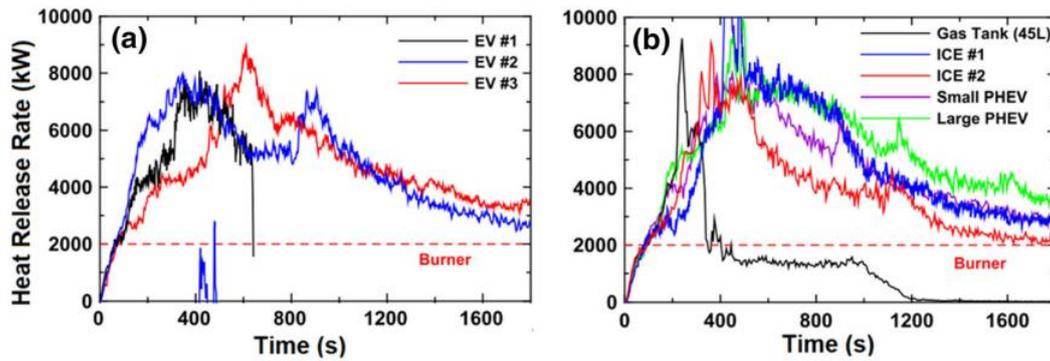


Figura 95, Evoluzione dell'HRR rispetto al tempo per i veicoli di prova sospesi su un bruciatore a propano da 2 MW: (a) tre diversi veicoli elettrici a batteria pura e (b) un piccolo PHEV e un grande PHEV rispetto al serbatoio del gas e al motore a combustione interna (ICE) veicoli [267], [395].



Figura 96. Un test antincendio su vasta scala dell'autobus ibrido elettrico-diesel, un pacco batterie con termocoppie e un autobus in fiamme a 32,5 minuti [395], [435].

Le batterie in genere necessitano di un certo periodo per accumulare energia sufficiente ad innescare la fuga termica. Ciò rende i veicoli elettrici diversi dalla benzina dei veicoli convenzionali che raggiunge più facilmente il limite di infiammabilità del carburante o punto di infiammabilità e può accendersi con una scintilla o una fiamma. Tuttavia, una volta che la fiamma è attaccata alla batteria o si verifica un'esplosione, è difficile estinguere l'incendio della stessa. In caso di guasto della batteria, all'inizio potrebbe non esserci alcun segno evidente del fenomeno dell'incendio. Il pacco batteria è chiuso e può trovarsi sotto il cofano o all'interno della carrozzeria del veicolo elettrico. Pertanto, è probabile che l'incendio non venga notato quando è in una fase iniziale, mentre c'è ancora tutto il tempo affinché gli occupanti scendano dal veicolo [436]. Per offrire più tempo di soccorso agli occupanti, è fondamentale individuare tempestivamente il guasto della batteria e sopprimere l'incendio il prima possibile, come anticipato al paragrafo 2.3. Il rilevamento precoce e il raffreddamento potrebbero ritardare la propagazione termica tra le celle e i moduli della batteria. In caso di successo, ciò riduce il rischio che un incendio si propaghi da una batteria all'ambiente circostante. Una soluzione è sviluppare un affidabile sistema di rilevamento incendi per il proprio sistema di alimentazione ed un efficace sistema di estinzione per gli incendi dei veicoli elettrici. Con il significativo aumento del numero di veicoli elettrici, crescono anche le preoccupazioni relative alla gestione delle LIB e dei veicoli elettrici pronti per essere rottamati [437]. In Europa, solo una piccola quota di ioni di litio viene riciclato [438] di cui si è argomentato nel paragrafo 2.4. Inoltre, non vi sono dubbi su potenziali rischi di incendio durante la raccolta, il riciclaggio, il trattamento e lo smaltimento di batterie e veicoli elettrici. Questo rischio è legato al SOC e alla capacità della LIB considerata. Le batterie accumulate e i veicoli elettrici hanno una temperatura di autoaccensione inferiore o un rischio di autoaccensione più elevato. Pertanto, è probabile che il rischio di incendio aumenti durante la raccolta delle batterie e lo smaltimento dei veicoli elettrici [423], [424].

3.9 VERIFICHE DI SICUREZZA SULLE CELLE

Le celle per essere commercializzate devono superare dei criteri e standard, come anticipato in precedenza. Le celle devono infatti essere in grado di sopportare condizioni critiche di abuso che possono essere raccolte in 3 macrocategorie, come illustrato nel paragrafo 3.8 dallo studio “A Review of Battery Fires in Electric Vehicles” [395]:

- 1) Elettrico
- 2) Termico
- 3) Meccanico

In questo paragrafo si vogliono riportare le tipologie di test di abuso effettuabili sulle celle, di cui alcuni verranno utilizzati per le prove sperimentali discusse al capitolo 4. Si riporta un estratto dello studio “A critical review of lithium-ion battery safety testing and standards” di “Joris Jaguemont, Fanny Bard” precedentemente citato [253] che riporta indicazioni riguardanti le modalità di test sulle celle.

Il “Thermal runaway” (TR), fenomeno descritto nel paragrafo 3.1, è una delle modalità di guasto più dannose nelle LiB. Un fenomeno del genere solleva preoccupazioni sulla sicurezza. Negli ultimi dieci anni sono stati segnalati molti incidenti legati alla sicurezza dovuti a guasti del LiB [269] di cui si è discusso nel capitolo 3.8. Questi incidenti hanno comportato fumo, fuoco e talvolta esplosioni, che rappresentano seri problemi di sicurezza che suscitano apprensione da parte del pubblico. I produttori di celle adottano contromisure di sicurezza a diversi livelli (ad esempio valvola di sicurezza, ritardante di fiamma, temperatura del dispositivo di spegnimento interno [261]), ma i rischi permangono. Un modo per evitare incidenti legati alla sicurezza delle batterie è produrre e utilizzare celle più sicure. In questo contesto, comprendere le prestazioni delle LiB in condizioni non sicure è della massima importanza. Per fare ciò, nel corso degli anni sono stati eseguiti test di abuso sulle tecnologie LiB [439], [440], [441], [442], [443], [444], [445], [446], [447], [448]. L'obiettivo di un test di abuso è testare le celle in condizioni di abuso per valutarne le prestazioni di sicurezza. Le condizioni di abuso, analogamente a quanto citato in precedenza, possono essere suddivise in abuso elettrico, meccanico e termico. Le sottosezioni successive esaminano i recenti test sugli abusi riportati in letteratura.

3.9.1 . TEST DI ABUSO ELETTRICO

Il test di abuso elettrico consiste nell'esporre una cella a un sovraccarico, a una scarica forzata o a sopportare un cortocircuito esterno. Questo tipo di test mira a riprodurre un incidente di sicurezza della batteria originato da un malfunzionamento elettrico.

3.9.1.1 . SOVRACCARICO

Il sovraccarico è considerato la condizione di abuso più grave e più dannosa perché l'energia di carica continua viene trasferita al LiB, accelerando le reazioni esotermiche. È anche la causa più frequentemente osservata di incidenti legati alla sicurezza LiB [261], [449]. Il sovraccarico viene attivato quando il processo di carica di una LiB non si ferma prima del limite di tensione superiore e l'energia in eccesso viene riempita nella cella [450] . In un sistema di batterie, la causa principale è generalmente l'incapacità del sistema di gestione della batteria (BMS) di monitorare la tensione delle celle e di interrompere la carica prima del limite [310]. Il sovraccarico può verificarsi anche quando lo stato SOC delle celle non viene valutato in modo efficiente dal BMS. Pertanto, alcune celle possono essere caricate pur avendo inizialmente un SOC più elevato del previsto.

I primi studi hanno segnalato i meccanismi di guasto da sovraccarico che si verificano in una cella. Ad esempio, Ohsaki et al. [450] , ha concluso che il meccanismo TR di un LCO da 650 mAh sovraccaricato può essere suddiviso in quattro fasi, ciascuna corrispondente a una reazione chimica. Studi recenti hanno confermato

questa divisione in 4 fasi [451], [452], [453]. La figura 97 mostra l'evoluzione dinamica durante il sovraccarico di una cella NMC e la tensione e la temperatura corrispondenti ottenute da Zhang et al. [454].

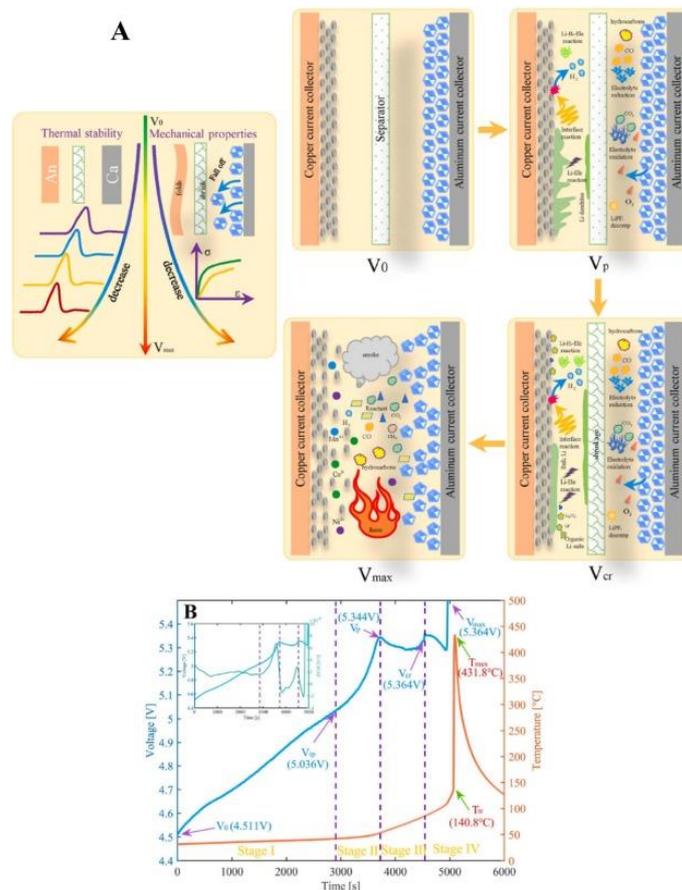


Figura 97. A: il meccanismo di evoluzione dinamica del sovraccarico. B: le corrispondenti curve di tensione e temperatura durante il sovraccarico [253], [454].

Un sovraccarico può portare al guasto della batteria, tuttavia, alcuni studi hanno indagato se una cella possa essere utilizzabile dopo un sovraccarico [448], [455]. Liu et al. ha scoperto che dopo il sovraccarico la stabilità termica di una cella diventa meno stabile rispetto a una cella nuova e che abbia una piccola influenza sulla capacità della batteria [455]. Lo stato di salute (SoH) sul comportamento termico di una cella sovraccarica [456], [457], non ha mostrato differenze nella fusione del separatore. Tuttavia, con l'aggravarsi dell'invecchiamento, aumenta la perdita di Li^+ all'interno della cella, pertanto, le reazioni collaterali legate al litio che innescherebbero la TR sono meno violente e si verificano più lentamente [456].

Anche l'influenza dell'impaccamento delle celle sulla sicurezza della batteria durante un sovraccarico è stata recentemente studiata da Huang et al [458]. In cui si è concluso che la cella a pouch ha le caratteristiche di temperatura migliori e una tolleranza al sovraccarico più robusta fino a V_{cr} , per il quale la temperatura massima è di soli 55 °C quando il livello di SoC è circa al 150% di SOC. Tuttavia, grazie alla valvola di sicurezza, la cella prismatica presenta una migliore stabilità termica e una minore deformazione, poiché una grande quantità di gas e calore potrebbe essere rilasciata prima del TR, la temperatura massima e la tensione più alta della cella prismatica sono inferiori a quelle della cella pouch. In definitiva, la valvola di sicurezza garantisce un tempo di preavviso più lungo (14 s) e quindi più tempo per l'evacuazione e le misure di sicurezza.

I test indicati sono stati generalmente eseguiti a temperatura ambiente. Tuttavia, è più probabile che si verifichi un sovraccarico a basse temperature perché il limite di tensione superiore viene facilmente superato a causa della maggiore resistenza interna [459]. Sun e Zhang [459] hanno osservato le caratteristiche della

degradazione di una cella LFP innescata da un sovraccarico a 4,0–4,8 V con correnti di 0,2/1 C a -10 °C. I risultati hanno dimostrato che, nonostante si trovi a basse temperature, la principale modalità di degradazione è la perdita delle scorte di litio. La perdita di materiale attivo però non avviene sull'elettrodo positivo ma solo su quello negativo.

3.9.1.2 . SCARICA FORZATA

La scarica forzata è il processo inverso del sovraccarico. Il principio consiste nello scaricare la cella ad un livello di tensione molto inferiore al limite inferiore di tensione raccomandato . In un sistema di batterie con celle collegate in serie, può verificarsi una scarica forzata quando esiste un'incoerenza di tensione tra celle. In questo contesto, se il BMS non riesce a valutare la tensione più bassa di ogni singola cella, le celle con la tensione più bassa possono raggiungere in anticipo uno stato di scarica eccessiva che può portare a problemi di sicurezza.

La figura 98 illustra le reazioni complessive che si verificano durante una scarica eccessiva [460]. La continua delitiazione dell'anodo durante una scarica forzata modifica la struttura del materiale grafite e provoca la decomposizione del SEI, generando gas come CO_2 e CO [269] . Sheng et al. [461] hanno osservato che la decomposizione e la riformazione dello strato SEI , una volta ricaricata la cella, portano ad un aumento significativo della resistenza interna e innescano un grave degrado della capacità quando la scarica forzata a 0,5 e 0,0 V. Chen et al. [450] hanno dimostrato che il principale meccanismo di degradazione di una cella a scarica forzata è la dissoluzione del film SEI, che esaurisce il litio attivo e l'elettrolita durante la rigenerazione.

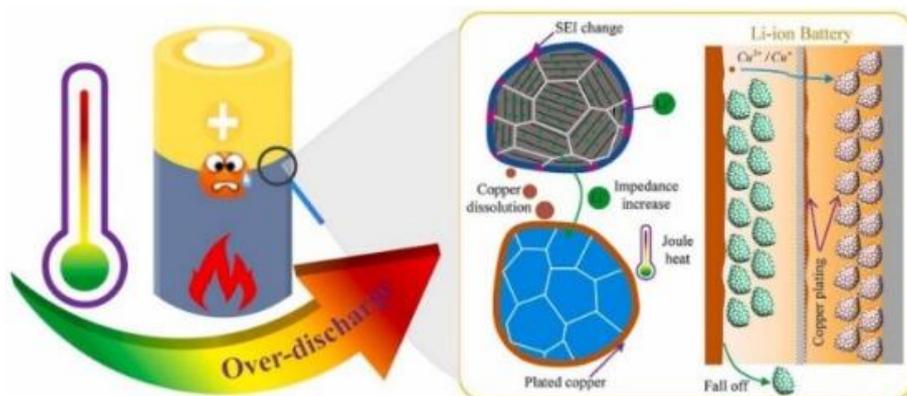


Figura 98, Gli effetti del meccanismo dinamico di scarica forzata [253], [460].

Durante una scarica forzata, l'anodo subisce un anomalo aumento di potenziale che porta all'ossidazione e alla dissoluzione del collettore di corrente in rame, generando Cu^{2+} [462]. Zheng et al. [463][114] hanno scoperto che a un SoC molto profondo, il potenziale dell'anodo superava il potenziale di decomposizione del rame (3,5 V [269]). Hanno anche osservato precipitati sferici di Cu che migravano sul catodo formando dendriti di rame. Studi post mortem condotti da Wang et al. [115] hanno suggerito che i dendriti di rame potrebbero penetrare nel separatore e provocare un cortocircuito interno in condizioni estreme di scarica eccessiva.

Con l'incremento della scarica forzata, l'impedenza della cella aumenta, rendendo la generazione di calore più significativa [464], [465], [466]. Zhang et al. [465] hanno osservato che una cella sovraccaricata più volte al 102% e al 105% di profondità di scarica (DoD) può essere ulteriormente utilizzata per una seconda vita perché il meccanismo di degradazione rimane invariato. Tuttavia, con un DoD profondo (115%), la cella si è gonfiata e la stabilità termica si è ridotta. Questo è stato l'effetto dell'ispessimento del film SEI e dello strato di interfaccia elettrolitica catodica (CEI) che ha aumentato la resistenza interna complessiva della cella.

Tuttavia, Wang et al. [467] hanno scoperto che la stabilità termica delle LiB sotto scarica eccessiva è piuttosto limitata rispetto a quella di una sovraccarica, con una temperatura di picco rispettivamente compresa tra 44,3 °C e 464,2 °C.

CORTOCIRCUITO ESTERNO

Un cortocircuito esterno (ESC) è un difetto che si verifica quando il catodo e l'anodo della stessa cella sono collegati da conduttori esterni [269]. Quando ciò accade, il Li⁺ migra rapidamente dall'anodo al catodo, il che esaurisce rapidamente il LiB. La velocità dell'ESC dipende dalla resistenza al cortocircuito. Se piccolo (diversi milliohm), l'ESC innesca un profondo calo di tensione e un brusco aumento di corrente e temperatura [468]. Ciò può provocare una massiccia produzione di calore della batteria in un tempo molto breve e la temperatura delle celle aumenta bruscamente, il che può causare danni alla sicurezza del LiB. Kriston et al [469] ha confermato che la velocità del meccanismo TR causato dall'ESC dipende dalla corrente di cortocircuito. Minore è la resistenza al cortocircuito, maggiore sarà il trasferimento di Li⁺ tra gli elettrodi e maggiori saranno la corrente e la temperatura.

L'ESC può verificarsi facilmente nei sistemi di batterie in cui le celle sono impilate. Ad esempio, una collisione con un veicolo, una connessione interrotta a causa di vibrazioni o un fusibile sottodimensionato possono attivare un ESC. Pertanto, diagnosticare un problema dell'ESC in un sistema di batterie è fondamentale. Questo è il motivo per cui molti ricercatori hanno concentrato le loro indagini sulla modellazione e sulla diagnosi dei guasti [468], [469], [470], [471].

Rang et al. [472], [473], [474] hanno studiato l'ESC di un modulo NMC (8 celle da 2.450 Ah) all'80% di SoC e 20 °C. Hanno sottolineato che il processo ESC può essere suddiviso in 3 fasi come mostrato in Figura 99 per un SoC dell'80% [474].

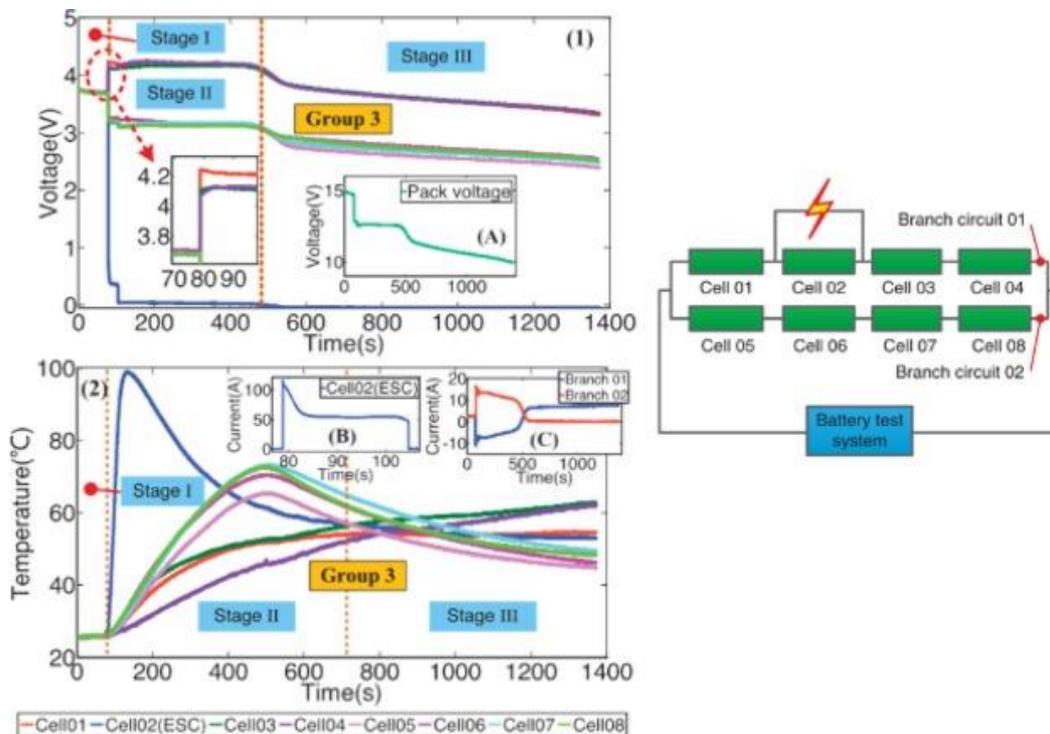


Figura 99, Il meccanismo di evoluzione dinamica dell'ESC all'80% SoC e 20 °C [253], [475].

Nella prima fase le celle vengono caricate normalmente e la temperatura aumenta dolcemente. Nella seconda fase l'ESC viene attivato sulla cella 2 e per un breve periodo si osserva una scarica rapida sotto i 100 A. Di conseguenza, si ritiene che una temperatura di picco di 100 °C sia dovuta al riscaldamento Joule [475]. Tuttavia

è relativamente breve poiché subito dopo la velocità di scarica si riduce a 50–60 A. Ciò è dovuto al limitato trasporto di massa nella cella. Successivamente la temperatura diminuisce lentamente fino a 60 °C. A questi livelli di temperatura, il LiB potrebbe ancora reagire, causando l'esaurimento del gas e la perdita di elettrolita [469]. Nella fase finale, la corrente è scesa ad una tensione in dissolvenza di 0 V e la temperatura continua a diminuire.

Alla fine, una ESC è simile ad una scarica rapida ad alta corrente dove la corrente ESC è limitata dalla velocità di trasporto di massa di Li + [475].

3.9.2 TEST DI ABUSO MECCANICO

Le LiB impilate in moduli o pacchi sono inevitabilmente soggette a forze esterne che possono distruggere le batterie in caso di impatto. Per simulare quest'effetto di forze, ci sono numerosi metodi di test come illustrato in figura 100 ai fini di simulare l'abuso che la cella può subire. In caso di carico meccanico eccessivo, la cella della batteria si deforma prima meccanicamente, ciò rischia di causare un possibile guasto meccanico del separatore o degli elettrodi provocando un cortocircuito, un aumento della temperatura, la produzione di gas e un aumento della pressione. Con l'evoluzione dell'ISC (cortocircuito interno), l'aumento della temperatura diventa brusco, fenomeno di fuga termica. In casi estremi, la fuga termica può innescare un incendio a causa dell'alta temperatura [12].

Cylindrical battery		Prismatic battery		Components	
Experiment	Diagram	Experiment	Diagram	Experiment	Diagram
Bending		Bending		Tension (electrode separator and casing)	
Indentation		Out-plane indentation		Stack compression (electrode and separator)	
Radial compression		Penetration		Hopkinson tension bar (battery casing and electrode)	
Axial compressor		In-plane indentation		Biaxial punch test (separator)	
Penetration		In-plane compression		Structure compression, bending and indentation test (casing)	
Drop-weight experiment		Out-plane compression			
		Drop-weight experiment			
		High-velocity impact experiment			

Figura 100, tipologie di test di abuso meccanico su celle di batterie cilindriche e prismatiche [12], [98], [476], [477], [478], [479], [480], [481], [482], [483], [420], [483], [484], [485], [486], [487], [488], [489], [490], [491], [492], [493] [14], [494], [495], [496], [497], [498], [499], [500], [501], [502], [503], [504], [505], [506], [507]

Lo studio “A critical review of lithium-ion battery safety testing and standards” [253], di cui si riporta un estratto, offre una panoramica dei test di abuso meccanico consiste nel testare le celle in un ambiente in cui vengono riprodotte queste forze applicate. Tipicamente, la penetrazione del chiodo (NP) e la collisione (o schiacciamento) sono le condizioni di abuso meccanico più studiate che verranno illustrate nelle sottosezioni successive riportano la ricerca attuale sui test di penetrazione e collisione dei chiodi.

3.9.2.1 . NAIL PENETRATION

I test di penetrazione dei chiodi (NP) sono stati ampiamente eseguiti per osservare l'ISC dovuto all'impatto meccanico tramite modellizzazione [508], [509], [510] o esperimenti [511], [512], [513]. Il test consiste nel penetrare un LiB con un chiodo metallico che fora il separatore che crea un collegamento di corrente tra l'elettrodo/collettore di corrente e l'elettrodo negativo/collettore di corrente. Ciò provoca un ISC e può essere

generata un'enorme quantità di calore, nonché gas come l'acido fluoridrico (HF) [514]. L'aumento della temperatura porta alla decomposizione del SEI e a reazioni collaterali esotermiche tra l'elettrolita e il materiale dell'anodo. A sua volta, crea una reazione a catena che porta al TR.

In letteratura esistono numerosi studi sul test NP che indagano diversi processi per eseguirlo [509], [510], [515], [516], [517], [518], [519]. Generalmente il chiodo nella posizione di penetrazione crea un dissipatore elettrico e termico. Wang et al. [520] hanno condotto NP con un materiale a bassa conduttività termica (0,31 W/mK) ed elettrica (1,0e -16 S/m) chiamato poliformaldeide al posto del chiodo in acciaio al tungsteno (180 W/mK e 1,825e -7 S/m per la conduttività termica ed elettrica, rispettivamente) che è stato ampiamente utilizzato in NP [509], [520]. I risultati hanno mostrato che il calore generato dal chiodo in poliformaldeide era superiore a quello del chiodo in tungsteno. Il calore generato era inoltre più localizzato al centro della cella, dove era avvenuta la penetrazione. La bassa conduttività termica della poliformaldeide ha creato una resistenza termica che ha impedito al calore di dissiparsi lontano dalla cella. Si è quindi osservato un aumento della temperatura maggiore. Sostituendo il materiale del chiodo con una conduttività inferiore, il calore si è concentrato sul punto di impatto della penetrazione.

L'intensità del TR dovuta a NP è rilevante anche per altri fattori come il SoC [517], il diametro del chiodo [519] e la velocità di penetrazione [518]. Xu et al. [518] hanno studiato questi tre fattori in un recente studio su una cella a sacca da 1 Ah. La Figura 101 illustra la configurazione e le condizioni di test utilizzate da Xu et al. e le evoluzioni della temperatura con diversi livelli di SoC, velocità dei chiodi e diametri. Hanno scoperto che un livello SoC più elevato porta a un picco di temperatura più elevato, causando TR più facilmente rispetto a livelli SoC più bassi. Tuttavia, la velocità del chiodo non sembra avere alcun effetto sull'aumento della temperatura. Per quanto riguarda il diametro del chiodo, l'impatto sulla cella è stato più grave con una dimensione del chiodo maggiore e l'aumento della temperatura e il picco della temperatura sono stati entrambi riscontrati più elevati con l'aumento del diametro del chiodo. Grazie agli studi di cui sopra, i test NP miglioreranno drasticamente nei prossimi anni portando a batterie più sicure.

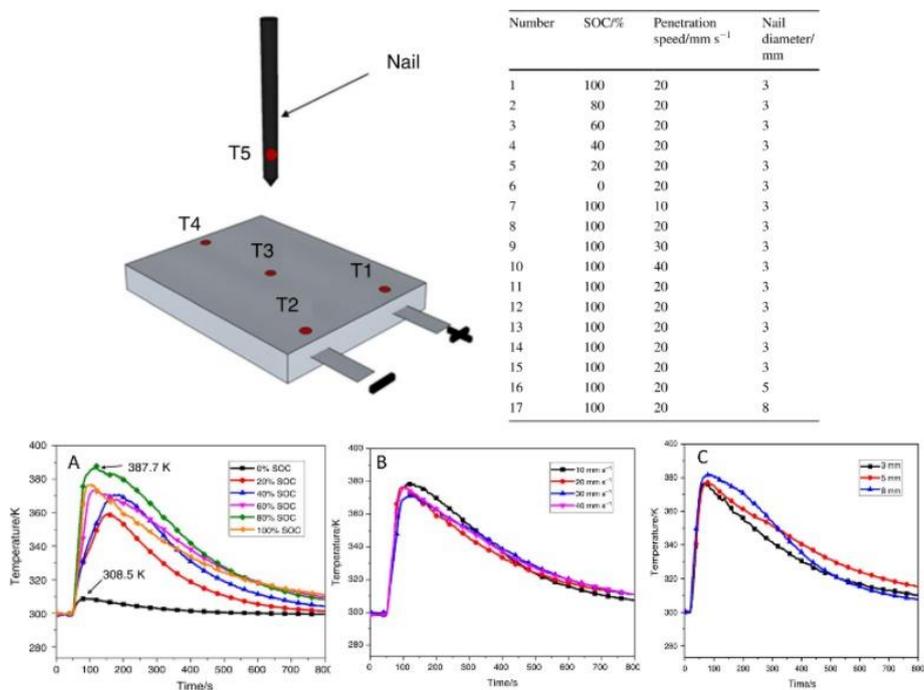


Figura 101 . In alto: configurazione NP e condizioni di test operative utilizzate da Xu et al. per testare diverse variabili. In basso: evoluzioni della temperatura della cella con diversi livelli di SoC (A), velocità dei chiodi (B) e diametri (C) [518]. [253]

3.9.2.2 . COLLISIONE (O SCHIACCIAMENTO)

Il test di collisione (o schiacciamento) è un altro tipo di test di abuso meccanico per le LiB. Durante l'utilizzo dei pacchi LiB, le celle impilate sono inevitabilmente soggette a forze di carico esterne. Se le forze applicate aumentano, ad esempio in caso di collisione, il guscio esterno delle celle si romperà e ciò porterà alla rottura del separatore e addirittura all'attivazione di un ISC. Poiché il numero di veicoli che integrano le LiB continua ad aumentare [261], le preoccupazioni sulla sicurezza relative al comportamento delle celle durante un incidente o una collisione diventano più cruciali da studiare.

L'involucro di un LiB funge da primo livello di protezione meccanica e deve essere resistente a qualsiasi forza meccanica per non rompersi e garantire l'integrità della struttura interna della cella. Zhu et al. ha condotto un test di collisione a bassa velocità (0,06 mm/s) utilizzando un cuneo a 60° contro un modulo batteria. La sequenza del loro test è illustrata in Figura 102, da cui si osserva che il cuneo penetra nell'involucro della cella e provoca la deformazione meccanica dell'involucro. Successivamente, quando la collisione continua, l'interno della cella viene toccato e i componenti della cella si deformano. Si verificano crepe e spostamenti radiali nei materiali degli elettrodi e nei collettori di corrente. Si formano bande di taglio e la spaziatura tra gli strati viene ridotta [521]. Sotto collisione progressiva, le bande di taglio sui collettori di corrente e sui materiali attivi [521]. All'aumentare della compressione, il separatore si attorciglia e si allunga fino al punto di cedimento per il quale si rompe [521], in questo modo si verificano contatti tra gli elettrodi opposti che avviano un ISC [521].

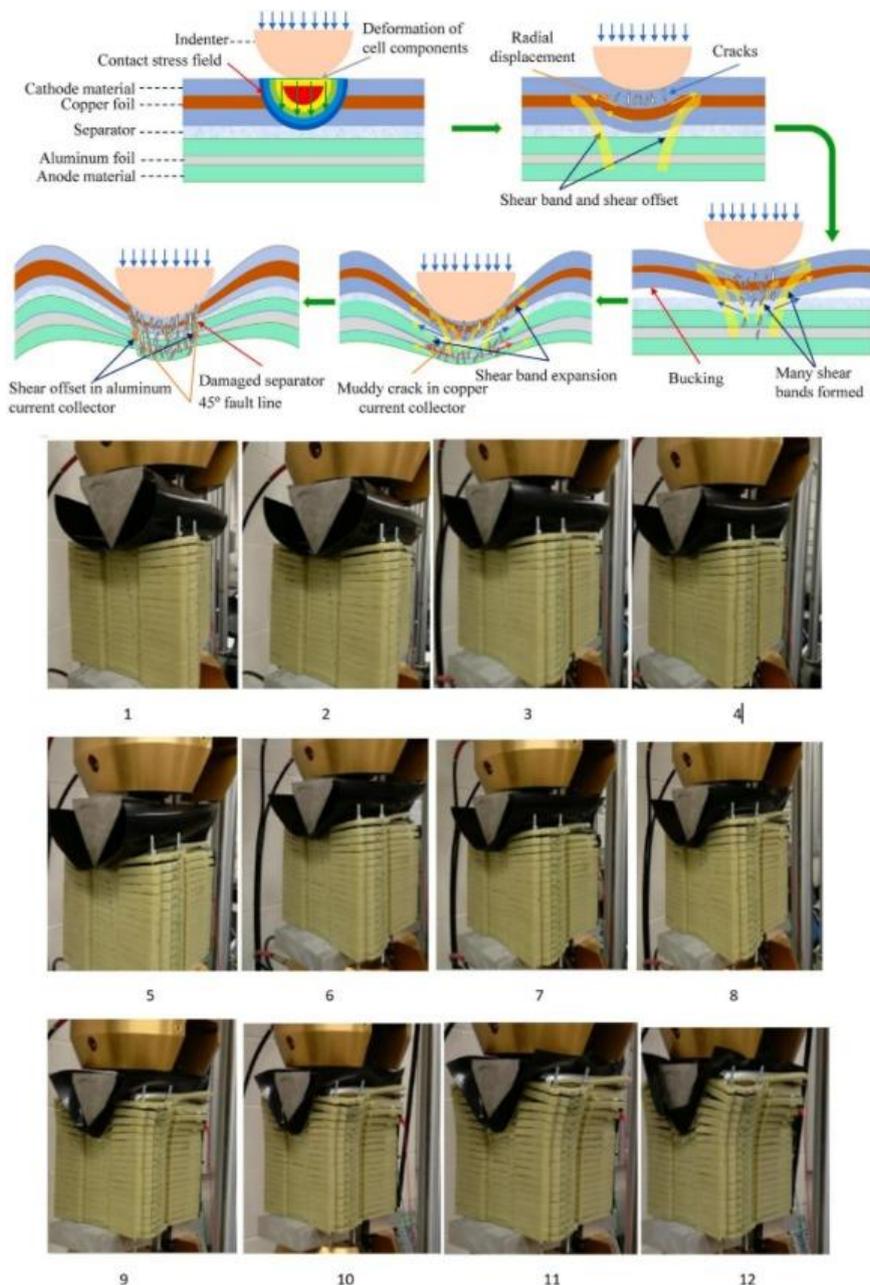


Figura 102 . In alto: il meccanismo di evoluzione dinamica della collisione [521]. In basso: sequenza (1–12) di un test di collisione tra un cuneo a 60° e un modulo batteria [522]. [253].

La disposizione del pacco batteria a bordo del veicolo influisce sulla risposta alla collisione, come approfondito nel paragrafo 2.2. Proprio per questo il confronto del test di collisione con gli incidenti di collisione nel mondo reale possono essere messi in discussione [269] per via dei componenti che attutiscono l'incidente presenti in un veicolo. Sono quindi necessarie indagini più approfondite e dettagliate per proporre una procedura standard per i test di collisione [253].

3.9.3 . PROVE DI ABUSO TERMICO

Il test di abuso termico è la terza principale condizione di abuso. La sicurezza della cella è direttamente collegata alla sua temperatura. Se la temperatura locale è troppo elevata, il LiB può subire una durata di vita ridotta e può persino provocare incidenti gravi come incendi e rilasci di gas. Generalmente, possono essere condotti due tipi di test di abuso termico:

- 1) Riscaldamento termico: la cella viene inserita in un ambiente in cui la temperatura aumenta [440], [442], [523], [524]
- 2) Riscaldamento locale: è mirato a valutare la propagazione termica di un incendio ed il suo effetto sulla cella tramite il surriscaldamento [442], [525], [526], [527]

Si approfondisce la prima tipologia, che viene indotto esponendo un LiB a un ambiente ambientale abusivo, posizionando la cella all'interno di una camera a temperatura elevata ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [96]) o aumentando sequenzialmente la temperatura della cella (di solito in $4/5\text{ }^{\circ}\text{C}$) fino a quando l'instabilità termica della cella [96]. A temperature elevate, a causa del breve intervallo di tolleranza delle LiB, all'interno della cella si verificano la decomposizione dei componenti della cella e reazioni collaterali esotermiche [263]. Tipicamente, la decomposizione del SEI [263], la reazione attiva del Li all'anodo [528], la fusione del separatore [521] e le decomposizioni del catodo e dell'elettrolita [336] sono i meccanismi più rilevanti. Insieme all'aumento della temperatura, quando una cella è esposta a temperature elevate, possono verificarsi incendi e fuoriuscita di gas [263].

Essl et al. [263] hanno quantificato l'influenza del SOC sul cedimento termico di un LiB. Ha verificato celle con SOC di 100%, 30% e 0% a temperature elevate, riscontrando che non si inneschi la fuga termica per celle caricate al di sotto del 30%.

Il profilo di fuga termica che si ottiene da questa tipologia di test di abuso è illustrato nel paragrafo 3.3.2 e permette di osservare la decomposizione dei singoli materiali, l'intervento della valvola di sicurezza e le temperature di picco.

3.9.4 CORTOCIRCUITO INTERNO (ISC)

Quasi tutte le cause di TR portano a un ISC, come discusso al paragrafo 3.1, ciò è dovuto alla fusione del separatore che consente il contatto tra l'anodo e il catodo. In questi casi, l'energia elettrochimica all'interno del LiB viene rilasciata rapidamente portando ad una massiccia generazione di calore e ad un aumento della temperatura che a sua volta accelera le reazioni collaterali esotermiche. Quando una cella subisce un ISC, ciò porterà immediatamente a un guasto della batteria, pertanto i sistemi LiB devono essere in grado di diagnosticare in modo efficiente quando sta per verificarsi un ISC [529], [530], [531], [532], [533], [534], di cui si è discusso al paragrafo 2.3. Il fenomeno ISC può essere spontaneo o autoindotto e può essere causato da difetti o contaminazione durante la produzione, fenomeno purtroppo inevitabile per via del taglio degli elettrodi. Alcune prove sperimentali per verificare gli effetti del ISC di contaminazione dispongono oggetti estranei all'interno del Jelly Roll come effettuato da Zhang et al. I risultati hanno mostrato la presenza di un ISC quando la cella veniva riscaldata, infatti, la tensione terminale è scesa improvvisamente a 0 V e la temperatura superficiale è aumentata rapidamente fino a un massimo di 393°C quando la cella è stata posta in un forno preconditionato a 70°C . Per via di questa modalità di innesco della fuga termica, non può rappresentare totalmente un incidente ISC autoindotto.

Un ISC autoindotto è relativamente imprevedibile. Il rilevamento di corpi estranei all'interno di una cella è fondamentale poiché un ISC può verificarsi spontaneamente senza preavviso. Pertanto, i produttori di batterie devono istituire un meccanismo serio e rigoroso di rilevamento di materiali estranei per mitigare gli incidenti legati alla sicurezza delle batterie [253].

4 PROVE SPERIMENTALI

La sicurezza delle batterie può essere valutata tramite prove sperimentali come anticipato nei capitoli precedenti, in cui si ricreano condizioni di funzionamento ed di abuso sul campione. In questo capitolo vengono illustrate le seguenti prove sperimentali svolte nell'Energy Center di Torino:

- 1) Nail penetration a differenti temperature.
- 2) Nail penetration a contatto con un campione di cemento.
- 3) Surriscaldamento.
- 4) Test di abuso su celle invecchiate.
- 5) Cortocircuito esterno

4.1 MATERIALI E METODI PROVA SPERIMENTALE

Gli strumenti e le celle utilizzate per effettuare le prove vengono di seguito riportati.

4.1.1 STRUMENTI

I tre strumenti usati per le prove sperimentali svolte sono:

- 1) Thermal Hazard Technology EV+ Accelerating Rate Calorimeter (THT ARC): un banco prova per test di abuso sulle celle riportato in figura 103.

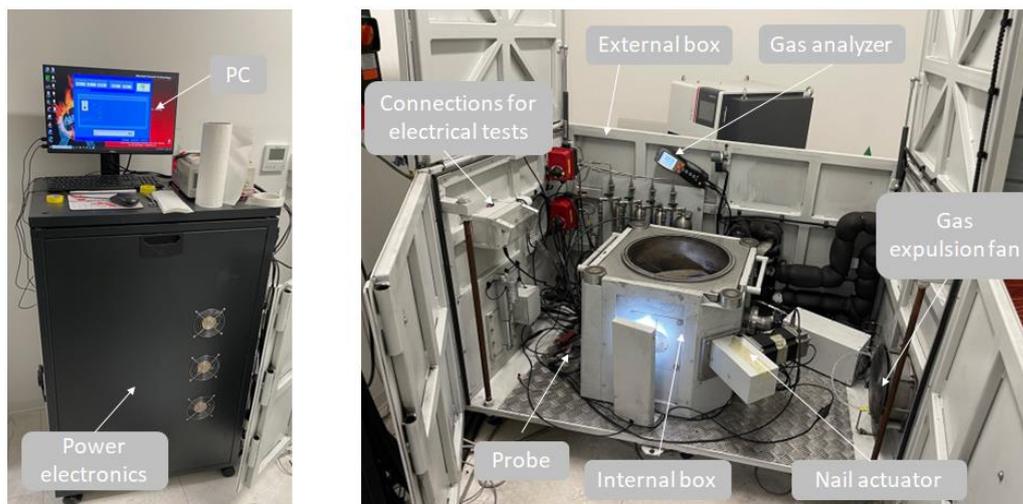


Figura 103, Thermal Hazard Technology EV+ Accelerating Rate Calorimeter (ARC).

Lo strumento THT ARC è composto da:

- a) Contenitore interno: è dotato di un sistema di supporto su cui mettere la cella e il motore per l'azionamento del "nail" per il test di penetrazione. Le pareti della camera possono riscaldare l'ambiente di prova per simulare temperature superiori a quella ambiente o verificare la cella per la prova di surriscaldamento. Vi sono alcune termocoppie tra cui quella da applicare sulla cella per monitorare la temperatura superficiale della stessa che verrà usata nel corso delle sperimentazioni. La camera è dotata di un foro per permettere la fuoriuscita dei fumi che si generano durante la prova. Nella camera è presente un pozzetto di ispezione tramite un lunotto e una termocamera per riprendere le reazioni termiche delle celle.
- b) Contenitore esterno: ha lo scopo di contenere i fumi provenienti dal contenitore interno. Questi vengono estratti tramite la ventola di estrazione, successivamente vengono filtrati e poi convogliati in atmosfera. Inoltre all'interno di questo contenitore è presente molta strumentazione per

differenti test di cui ne è un esempio la morsettiera per il cortocircuito esterno da fare agli estremi della cella che verrà approfondito al paragrafo 5.7.

- c) Computer e power electronic: lo strumento THT ARC è composto da molti sensori e dispositivi che vengono monitorati dalla power electronic e presentati sul computer tramite il software “tht abuse” che si occupa di fare da interfaccia allo strumento ed anche di raccogliere informazioni per successive analisi. Sulla power electronic sono presenti diverse funzioni per poter usare lo strumento in differenti modi.
- 2) Sonda Testo 330: è uno strumento per l’analisi dei gas prodotti durante la reazione di fuga termica della cella. Permette di osservare la quantità di diverse sostanze tra cui: CO, CO₂, NO, O₂ che verranno analizzate nello specifico in questo lavoro sperimentale. La parte sensibile della sonda è stata posizionata all’interno del foro di uscita dei gas di scarico del contenitore più interno dello strumento THT ARC.



Figura 104, Sonda Testo 330 per l’analisi dei gas prodotti durante la fuga termica.

- 3) Arbin Instrument: consente di fornire o sottrarre energia alle celle. Tramite l’apposito software è possibile impostare delle ricette contenenti i parametri della carica o scarica, provenienti dai datasheet delle celle, come la tensione e la corrente affinché le celle collegate siano ricaricate correttamente. Lo strumento permette di effettuare ripetuti cicli di carica e scarica utili per simulare l’uso della cella, dunque per verificarne l’invecchiamento. Il software raccoglie informazioni durante tutti i processi che possono essere successivamente analizzate tramite software di analisi dati come Excel. Le celle sono disposte all’interno di un “case” e collegate tramite delle prese a coccodrillo allo strumento, come si può osservare in figura 105.

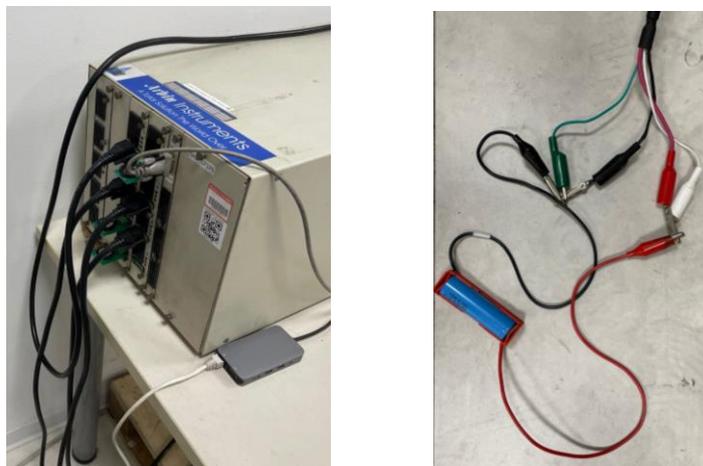


Figura 105, Strumento Arbin per la carica, scarica e ciclaggio delle celle.

4.1.2 CELLE LIB

Le tipologie di celle adoperate durante le prove di questo studio sperimentale sono le seguenti:

- 1) LG INR 18650 M29 2850 mAh [535]
- 2) Samsung INR 21700-50E 4900 mAh [536]

Le caratteristiche delle celle e le curve di caratterizzazione tensione a circuito aperto (OCV) delle stesse, verranno approfondite nei prossimi paragrafi.

4.1.2.1 CARATTERIZZAZIONE DELLA CELLA LG INR M29 18650

I parametri principali della cella LG INR M29 18650 sono stati individuati dal datasheet e riportati nella tabella 26.

Parameters	Information
Technology	Li-NiMnCoO ₂
Nominal Capacity	2850 mAh
Nominal Voltage	3,67 V
Charging Voltage	4,2 V
Nominal Energy	10,5 Wh @ 0,2C
Charging Current	0,5C (1375 mA)
Max Charge Current	1C (2750 mA)
Max Discharge Current	10 A
Operating Temperature range	-30 ; 60 °C
Weight	45 g

Tabella 26, LG cell data sheet.

E' stata realizzata la curva OCV della cella LG 18650 INR M29 2850 mAh sia nella condizione di carica che scarica e vengono riportate nelle figure 106, 107.

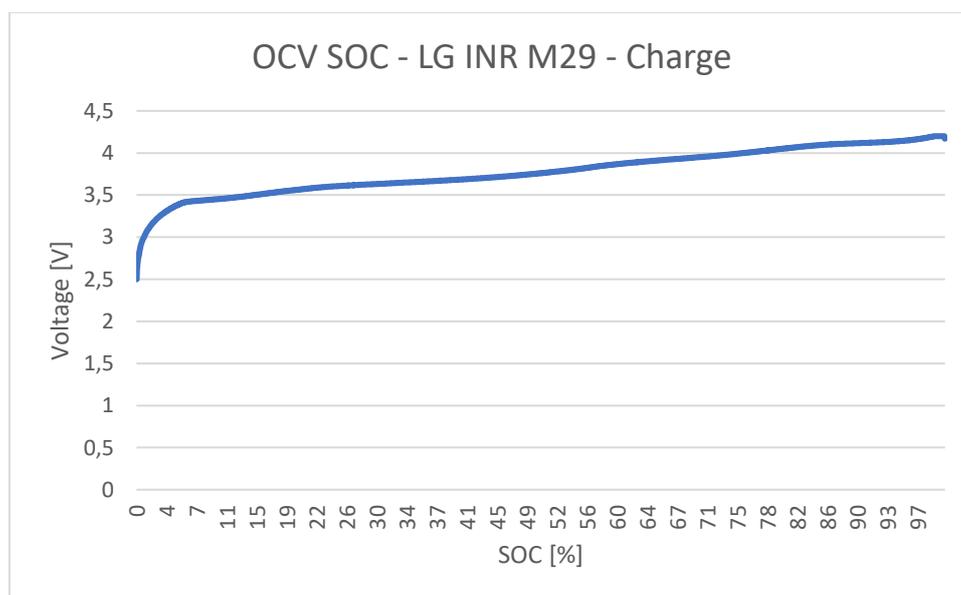


Figura 106, curva SOC OCV nella fase di carica della cella LG INR M29 2850 mAh 18650

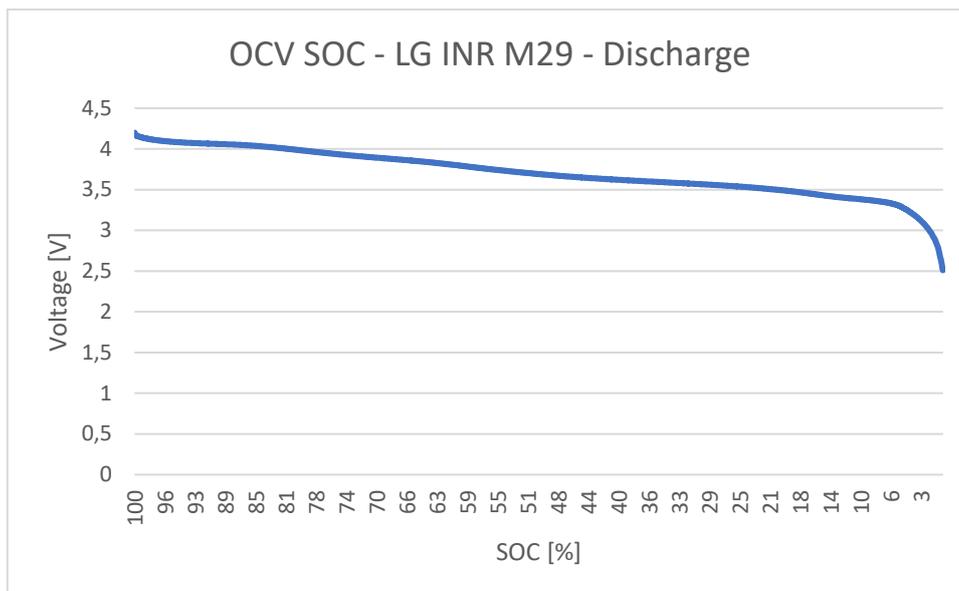


Figura 107, curva SOC OCV nella fase di scarica della cella LG INR M29 2850 mAh 18650

4.1.2.2 CARATTERIZZAZIONE CELLA SAMSUNG INR 21700

I parametri principali della cella Samsung INR 21700-50E 4900 mAh sono stati individuati dal datasheet e riportati nella tabella 27.

Parameters	Information
Technology	Li-NiMnCoO ₂
Nominal Capacity	4900 mAh
Nominal Voltage	3,6 V
Charging Voltage	4,2 V
Charging Current	0,5C (2,450mA)
Max Charge Current	1C (4,900mA)
Max Discharge Current	14,7 A (not for continuous discharge)
Operating Temperature range	0 ; 45 °C
Weight	69 g

Tabella 27, Samsung INR 21700-50E datasheet.

E' stata realizzata la curva OCV della cella Samsung INR 21700-50E 4900 mAh sia nella condizione di carica che scarica e vengono riportate nelle figure 108, 109.

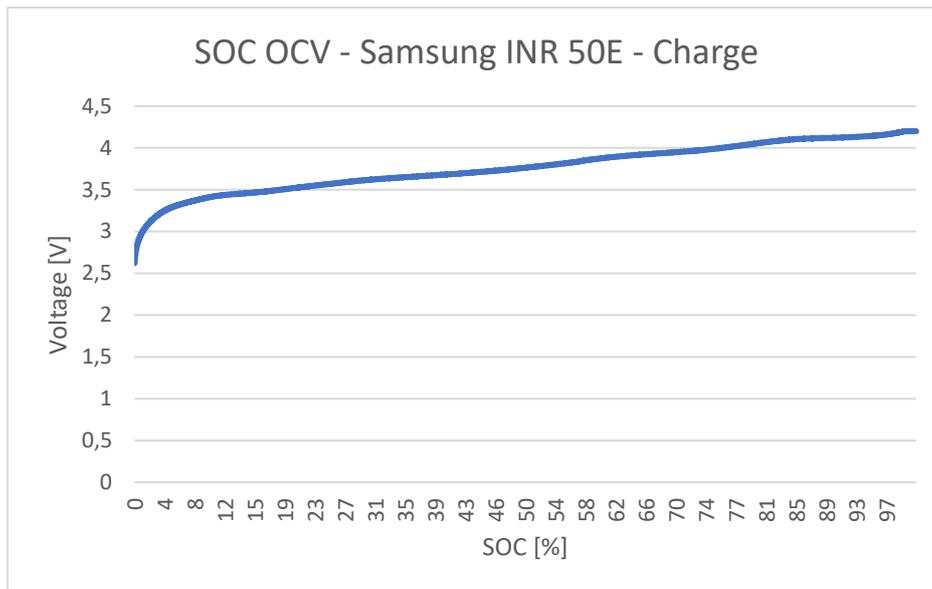


Figura 108, curva SOC OCV nella fase di carica della cella Samsung INR21700-50E.

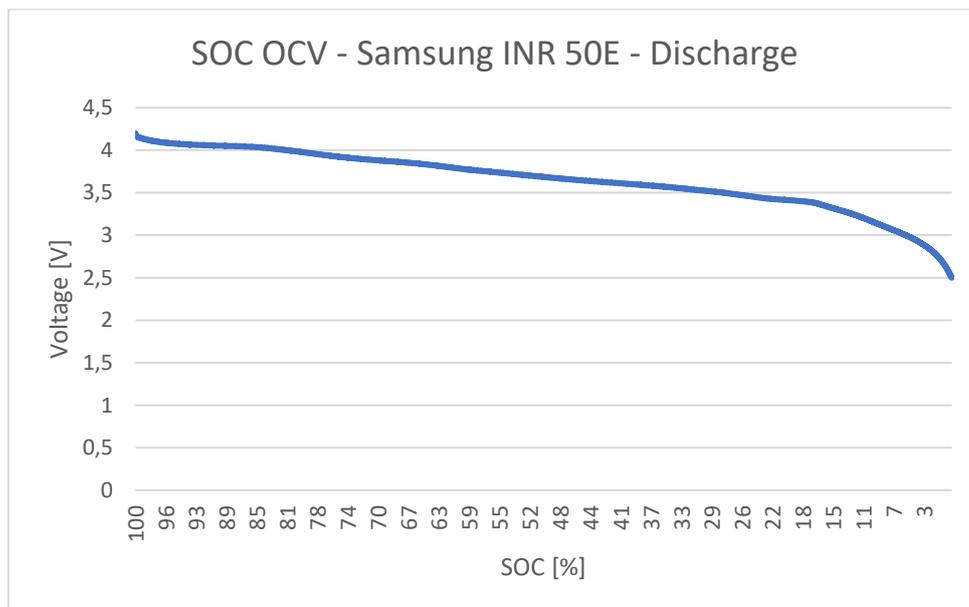


Figura 109, curva SOC OCV nella fase di scarica della cella Samsung INR21700-50E.

4.2 NAIL PENETRATION A DIVERSE TEMPERATURE

Ai fini di simulare un incidente di un autoveicolo elettrico che possa trovarsi in diverse condizioni di temperatura, sono state svolte delle prove di impatto meccanico alle temperature di: 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 50°C, 70°C. Per il test sono state usate delle celle LG INR 18650 con stato di carica del 100%. Per lo svolgimento la cella è stata disposta all'interno dello strumento THT ARC EV+ descritto nel paragrafo precedente per il test di "nail penetration" che ha lo scopo di sollecitare meccanicamente la cella ai fini di azionare la "fuga termica" della stessa di cui si è discusso nel capitolo 3. Si riportano i risultati delle prove nei successivi paragrafi disposti come segue:

- 1) Temperatura e rateo di temperatura
- 2) Profili di pressione e rateo di pressione
- 3) Gas analisi

4) Analisi campioni

4.2.1 TEMPERATURA E RATEO DI TEMPERATURA

La propagazione termica nelle celle durante la fuga termica, innescata dall'azionamento del "nail", può essere osservata dalle immagini termografiche riportate in figura 110. Queste mostrano le prove effettuate a differenti temperature, da cui si può osservare un comportamento simile tra le celle che raggiungono un massimo di temperatura negli istanti successivi alla penetrazione per poi raffreddarsi lentamente. Il fenomeno viene analizzato successivamente tramite dei grafici che mostrano i profili di temperatura.

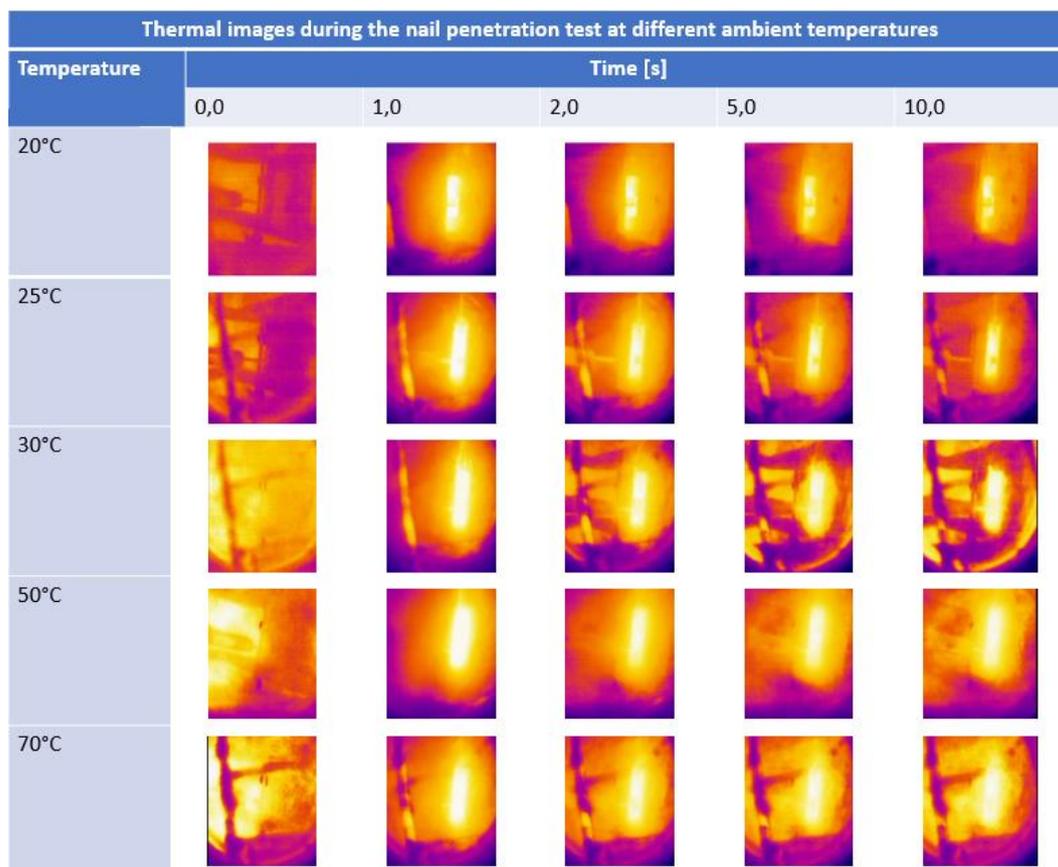


Figura 110, immagini termografiche durante la prova di "nail penetration" a differenti temperature.

Genericamente si osserva, dalla figura 111, che la temperatura cresce nei successivi istanti oltre la penetrazione raggiungendo rapidamente il massimo e successivamente si assiste ad una lenta discesa della temperatura, come evidenziato in studi in letteratura di "Jionggeng Wang" [537] e di "Stefan Doose" [519]. Si osserva una variazione della temperatura massima della fuga termica tra le varie prove effettuate a diverse temperature. La termocoppia è stata disposta sulla cella nelle prove in vicinanza del punto di foro della stessa. Si osserva che si raggiunga il valore massimo di temperatura pari a 733,8 °C per il test a 25°C, valore che trova corrispondenza in letteratura nello studio di "Donal P. Finegan" [538]. Nella prova a 30°C e 15°C si è staccata la termocoppia dalla cella dunque per questa ragione sono stati registrati valori discordanti rispetto alle altre prove.

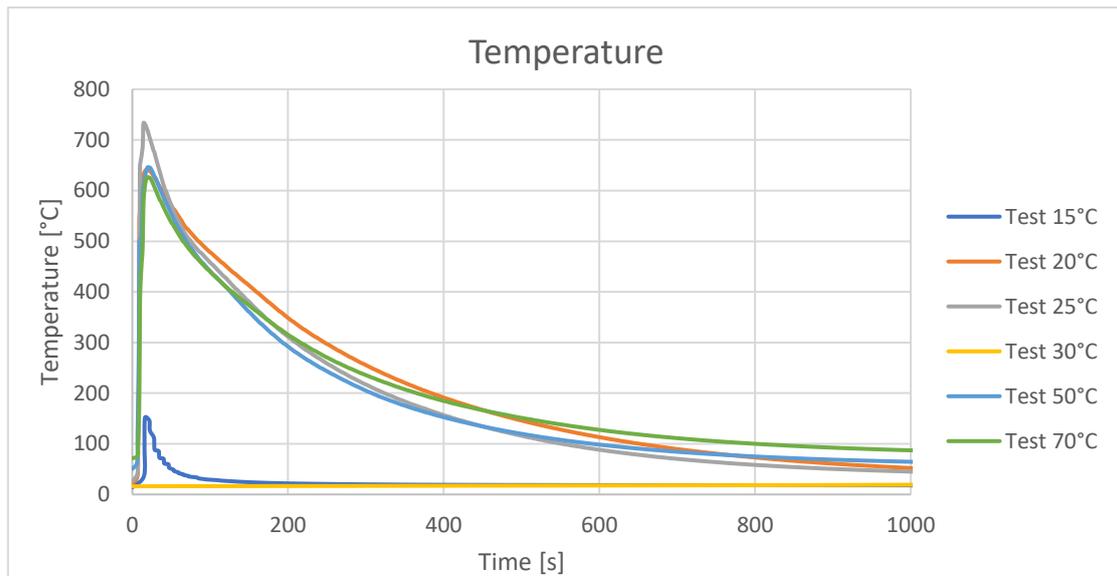


Figura 111, profilo della temperatura durante le fughe termiche per le prove di nail penetration

La crescita della temperatura può essere valutata tramite il grafico riportato in figura 112, in cui si illustra il tasso di crescita espresso in gradi centigradi al minuto [°C/min] rispetto al tempo espresso in secondi. Si osserva il raggiungimento del massimo tasso di crescita tra gli 8 ed i 10 secondi dopo la penetrazione rispecchiando quanto riscontrato dal grafico riportato in figura 111. Dopo alcune decine di secondi a seguito della penetrazione il gradiente tende a zero.

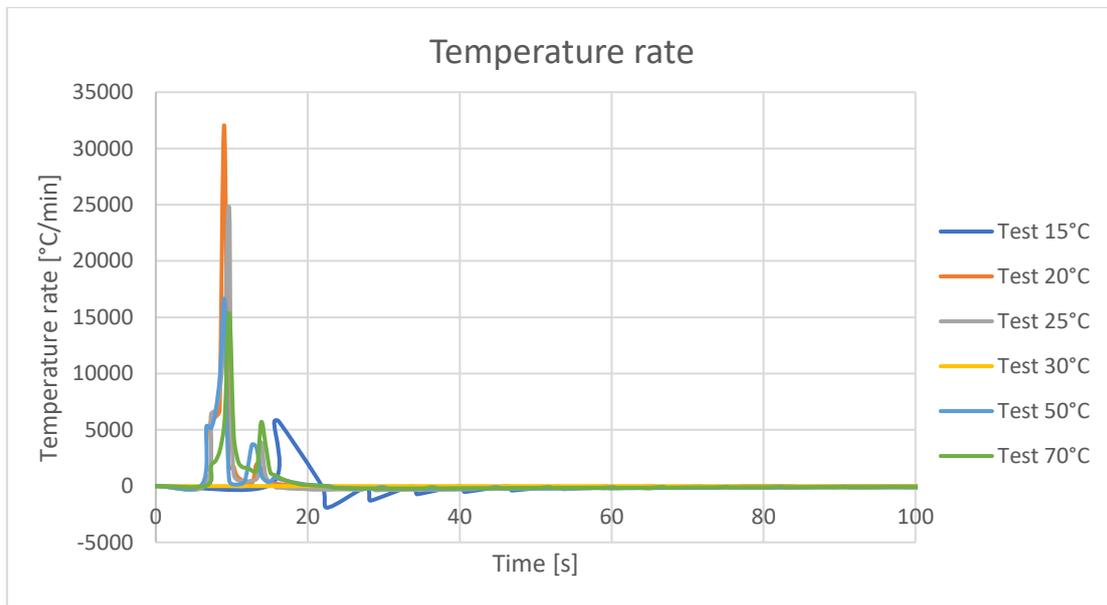


Figura 112, tasso di crescita della temperatura durante la fuga termica per le prove di nail penetration

4.2.2 PROFILI DI PRESSIONE E RATEO DI PRESSIONE

La pressione registrata nelle prove viene riportata in figura 113. Si osserva in generale il raggiungimento di picchi di pressione intorno ai 1.7 bar, eccetto per i test a 20°C e 25°C, con valori superiori e discordanti rispetto agli altri. Complessivamente la pressione si ristabilisce al valore atmosferico entro alcuni minuti.

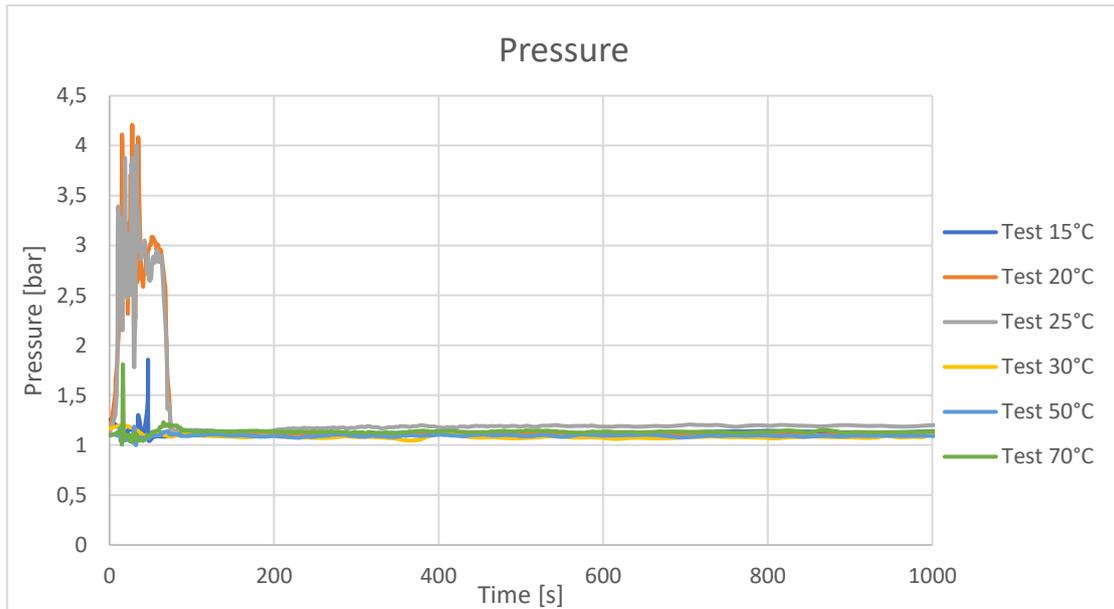


Figura 113, profilo di pressione durante la fuga termica per le prove di nail penetration

Il rateo di pressione mette in evidenza che si verificano variazioni di pressione in tempi attorno ai 5-7 secondi. Analogamente alla figura 113 anche nella figura 114 si evidenzia la presenza del profilo del test 20°C e 25°C con valori anomali. In generale si registrano picchi intorno ai 50 [bar/min] escludendo i possibili outlier.

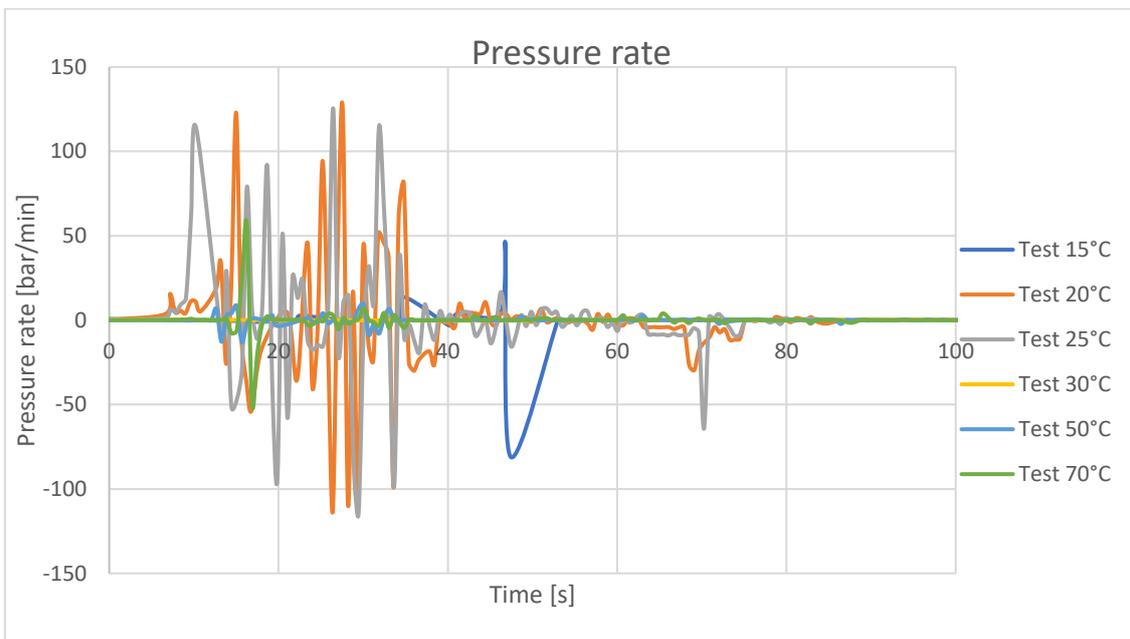


Figura 114, rateo di pressione delle prove in temperatura per le prove di nail penetration

4.2.3 GAS ANALISI

Tramite la sonda “Testo 330” è stata effettuata una analisi dei gas illustrata nel paragrafo 4.1.1. I dati vengono registrati dall’istante di penetrazione della cella.

La percentuale di ossigeno nell’aria è il 21% all’istante della penetrazione. Successivamente con l’innesco della reazione di combustione viene consumato ossigeno nella camera, infatti nel grafico in figura 115 si può osservare una riduzione della percentuale di ossigeno presente nell’aria, al contempo si registra un aumento

della percentuale di CO₂ dovuto ai prodotti della combustione riscontrare in figura 116, come discusso negli studi di “Yun Yang e Zhirong Wang”[539].

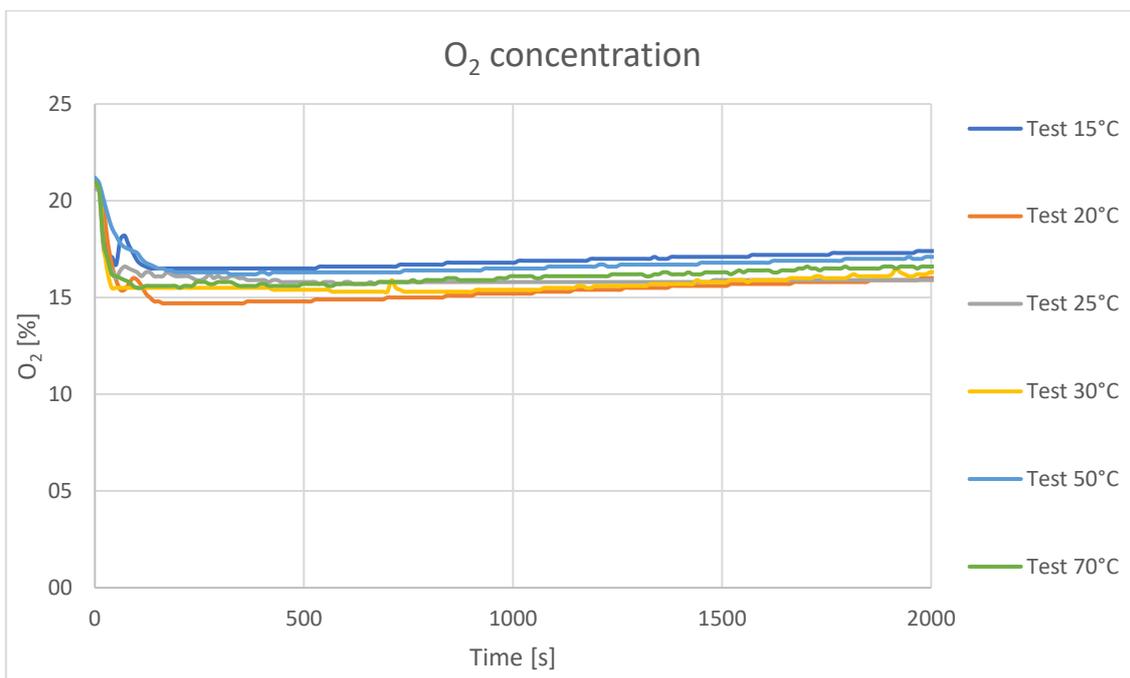


Figura 115, percentuale di ossigeno nei gas emessi per le prove di nail penetration

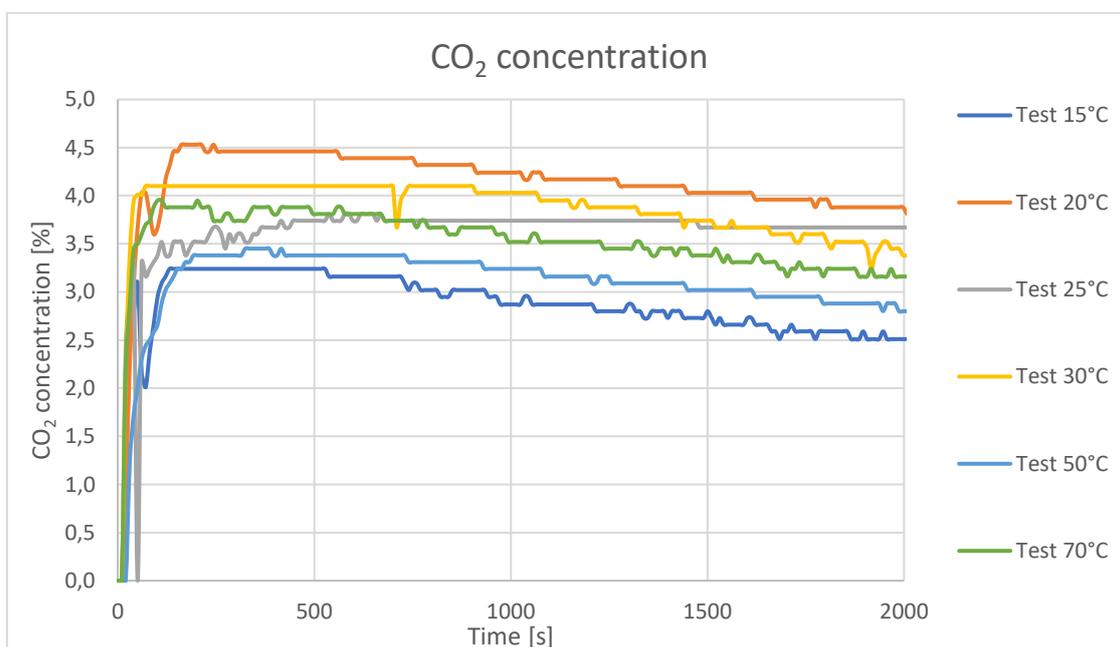


Figura 116, percentuale di CO₂ nei gas espulsi per le prove di nail penetration

Durante la combustione si producono ulteriori sostanze, infatti è stato possibile rilevare tramite la sonda la quantità di “ppm(v)” di CO, ulteriore indice della combustione. Nei profili, in figura 117, si registra un aumento di valori fino a raggiungere il massimo per poi avere una discesa molto lenta, i cui andamenti del profilo e gli ordini di grandezza trovano riscontro nello studio di “Yun Yang e Zhirong Wang” [539] e di “Jan Diekmann” [540]. In figura 118 si osserva che i valori di NO hanno la caratteristica di rimanere costanti per qualche centinaio di secondi dopo aver raggiunto il massimo per poi diminuire.

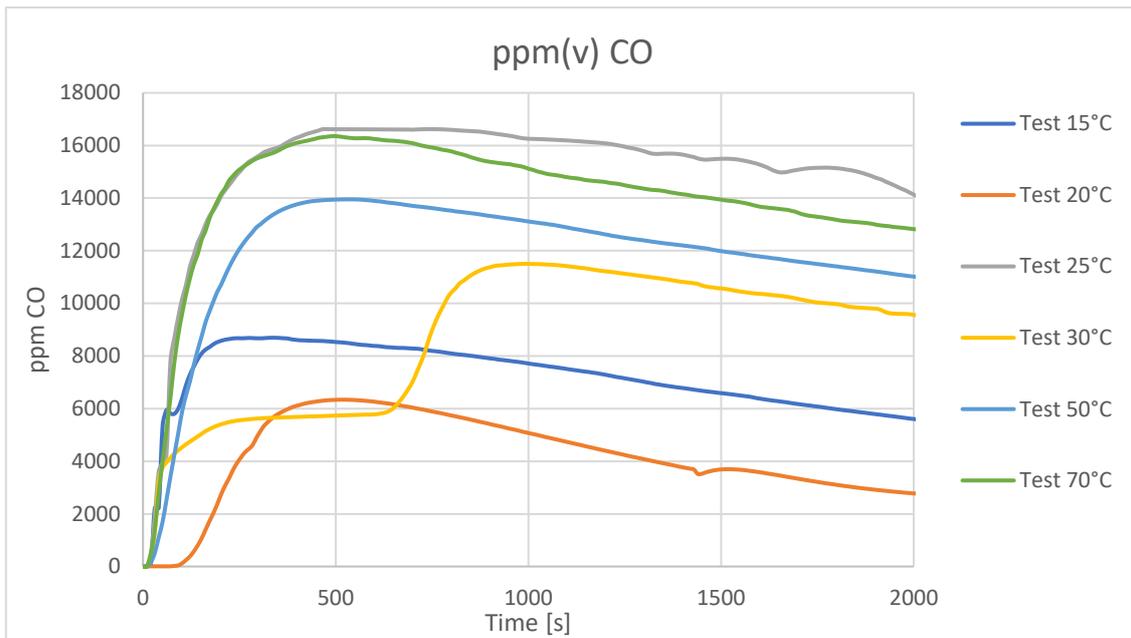


Figura 117, ppm(v) CO nei gas durante i test per le prove di nail penetration

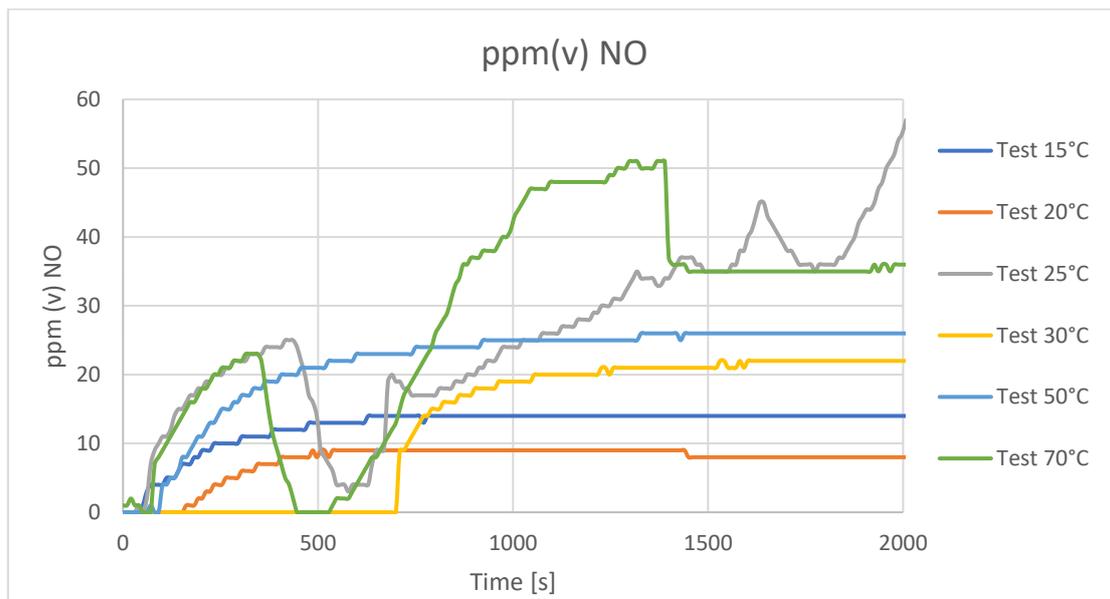


Figura 118, ppm(v) di NO nei gas espulsi per le prove di nail penetration

4.2.4 ANALISI CAMPIONI

Si riportano le fotografie delle celle in seguito all'esperimento di fuga termica, in figura 120. Nell'immagine sono riportati i riferimenti alla temperatura dell'ambiente a cui è stato effettuato il test. Visivamente gli effetti sono analoghi tra le celle eccetto per la prova a 30°C dove vi è stato un logoramento superiore. Si può osservare nelle celle la presenza del foro del "nail" che ha innescato la reazione di fuga termica. Nella fotografia a 25°C si può osservare la presenza del nastro adesivo che è servita a tenere in posizione la termocoppia durante la prova.



Figura 119, effetti delle celle in seguito ai test a diverse temperature ambientali.

4.3 NAIL PENETRATION A CONTATTO CON IL CEMENTO

Nel mondo si stanno diffondendo sempre più veicoli elettrici per via della forte spinta e decisione di voler contenere le emissioni. Proprio per questa ragione sarà sempre più probabile la presenza di incidenti che coinvolgano veicoli elettrici anche in galleria. La tematica è stata sviluppata nell'ambito di questa tesi tramite il progetto "Batfire" di "Unite!"⁷, che mira all'analisi di incidenti che coinvolgono veicoli elettrici in ambienti chiusi.

L'università "Wroclaw technology wust" di Breslavia ha sviluppato un cemento che sia capace di resistere alle esplosioni, di cui sono stati realizzati 3 campioni in formato cubico da testare, si riporta la fotografia di uno di essi in figura 120.



Figura 120, campione di cemento

Ai fini di valutare l'effetto dell'esplosione sul cemento durante la reazione di fuga termica della cella, il campione di cemento è stato disposto a contatto con la superficie della cella. Si è posizionata una termocoppia vicino al cemento ed a contatto con la cella (figura 121).



Figura 121, disposizione del cemento a contatto con la cella.

⁷ UNITE: alleanza tra università: Politecnico di Torino, TUDarmstadt, TUGraz, Wroclaw technology wust University of science and technology

La cella usata durante i test è una LG INR 18650 con uno stato di carica del 100%. Nelle prove svolte si è scelto di fare delle ripetizioni di alcuni test sullo stesso campione di cemento, seguendo le indicazioni qui riportate dei ricercatori dell'Università "Wroclaw technology wust":

- 1) Una esplosione sul primo campione: il cemento ha subito solo una esplosione (test 1-1)
- 2) Due esplosioni sul secondo campione: il cemento a seguito del primo test è stato posizionato nuovamente sulla cella per poter procedere al secondo test (test 2-1, 2-2).
- 3) Tre esplosioni sul terzo campione: il cemento ha subito il primo test, successivamente il secondo ed infine un terzo (test 3-1, 3-2, 3-3).

Per le prove contenenti delle ripetizioni, ovvero la prova 2 e 3, la faccia del cubo a contatto è la medesima delle prove precedenti, così simulando un'esplosione multipla sulla stessa superficie della copertura (esempio galleria).

La cella è stata disposta all'interno dello strumento THT ARC presentato al paragrafo 4.1 per il test "nail penetration" per azionare la "fuga termica" della cella stessa. Le prove sono state effettuate alla temperatura ambiente di 20°C. E' presente anche uno strumento di rilevazione dei fumi generati dalla cella: sonda testo 330. Si riportano i risultati delle prove nei successivi paragrafi disposti come segue:

- 1) Effetti delle esplosioni sui campioni di cemento.
- 2) Temperatura e rateo di temperatura
- 3) Profili di pressione e rateo di pressione
- 4) Gas analisi
- 5) Illustrazione degli effetti sul cemento e sulle celle.

4.3.1 TEMPERATURA E RATEO DI TEMPERATURA

La propagazione termica nella cella durante la fuga termica, innescata dall'azionamento del "nail", può essere osservata dalle immagini termografiche riportate in figura 122, viene riportata una sola immagine in quanto la prova è stata ripetuta per tutte le verifiche alle stesse condizioni ambientali. Nelle immagini è possibile notare la presenza del campione di cemento posto sulla sinistra della cella. Si osserva che all'istante temporale 0,5 secondi si verifica un bagliore dovuto all'esplosione in corrispondenza della penetrazione. Successivamente la cella raggiunge il massimo termico per poi dissipare il calore e raffreddarsi, questi aspetti verranno discussi meglio con l'analisi dei dati.

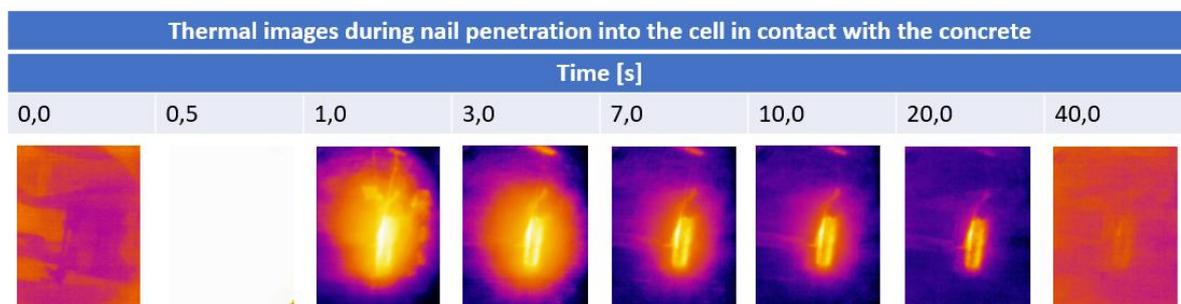


Figura 122, Immagini termografiche durante la prova di nail penetration sulla cella a contatto con il campione di cemento.

Genericamente si osserva che la temperatura cresce negli istanti successivi alla penetrazione raggiungendo rapidamente il massimo e successivamente si verifica una lenta discesa della temperatura, come illustrato al paragrafo 4.2 e negli studi di "Jionggeng Wang" [537] e Stefan Doose [519].

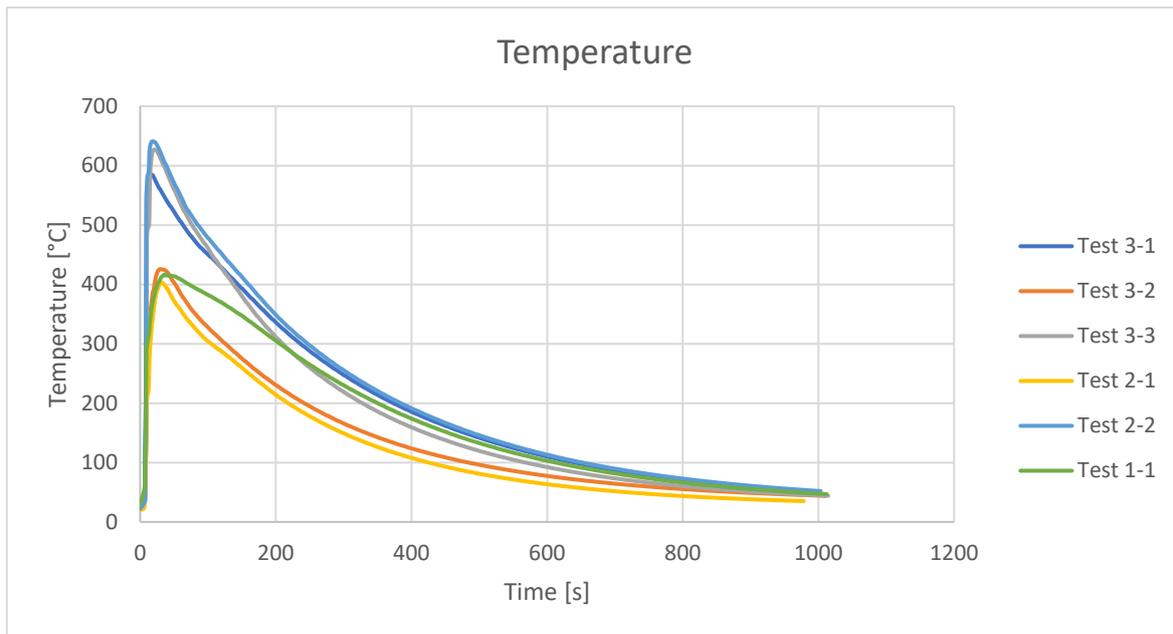


Figura 123, profilo della temperatura durante le fughe termiche per le prove di nail penetration.

Si osserva una variazione della temperatura massima della fuga termica tra le varie prove pur essendo nelle medesime condizioni ambientali, ciò è legato alla variazione della posizione della termocoppia e all'effetto di propagazione del calore nella cella. Infatti nello studio di "Donal P. Finegan" [538] vengono mostrate le immagini termografiche, riportate in figura 123, della cella ed i valori di temperatura nelle differenti posizioni. Nelle prove sperimentali si è scelto di posizionare la termocoppia per 3 prove nell'intorno del punto del foro, mentre le altre 3 dal lato opposto del campione di cemento a contatto con la cella (in modo opposto a quanto presentato in figura 123) così rilevando temperature inferiori in quanto la termocoppia è stata posizionata in un punto più distante dal foro.

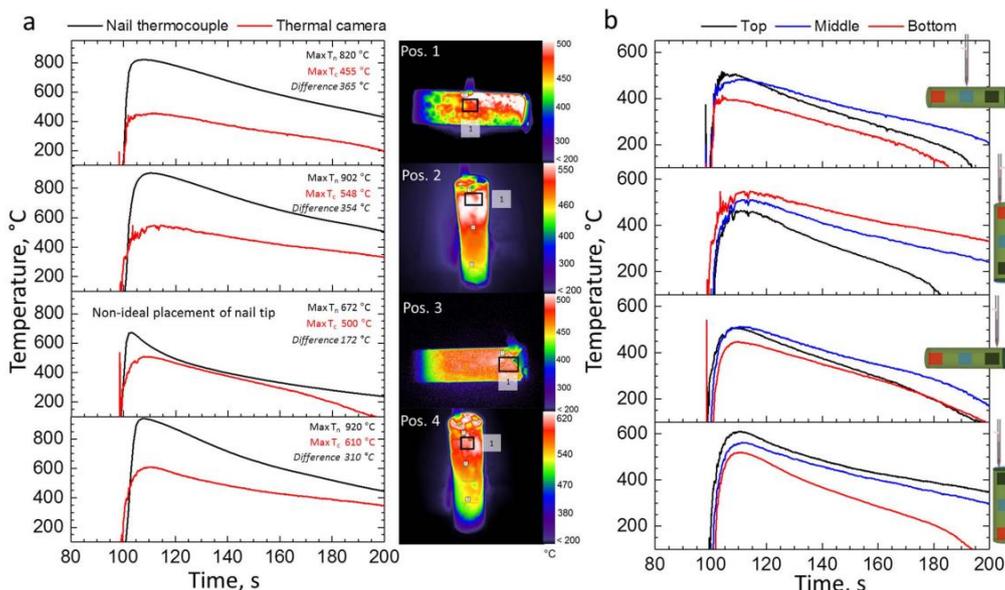


Figura 124, Test di penetrazione dei chiodi in quattro diverse posizioni su una cella 18650: a) Profili di temperatura che mostrano la differenza tra la temperatura registrata dalla termocoppia "smart nail" (T_n) e la temperatura superficiale misurata attorno alla regione di penetrazione dalla termocamera (T_c). Visualizzazione delle immagini termiche il profilo della temperatura superficiale e la regione in cui è stata misurata la temperatura superficiale più alta. b) Temperatura superficiale misurata in tre posizioni longitudinali durante la penetrazione con illustrazioni inserite che mostrano le regioni di misurazione [538]

La crescita della temperatura può essere osservata tramite il grafico riportato in figura 125, in cui si illustra il tasso di crescita espresso in gradi centigradi al minuto [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$] rispetto al tempo in secondi. Si osserva il raggiungimento del massimo tasso di crescita tra gli 8 ed i 10 secondi dopo la penetrazione rispecchiando quanto riscontrato dal grafico riportato in figura 123. Al di fuori della prima decina di secondi a seguito della penetrazione il gradiente tende a zero. Gli ordini di grandezza del rateo di temperatura registrati rispecchiano quanto visto nel paragrafo 4.2.2 e dallo studio di Chumpeng Zao [541].

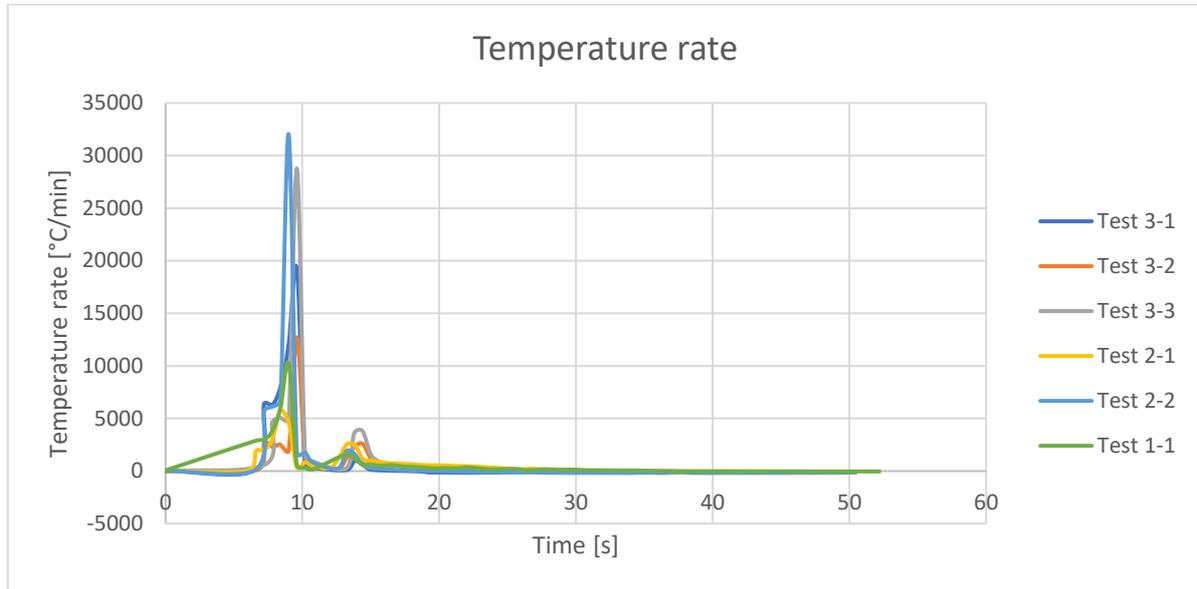


Figura 125, tasso di crescita della temperatura durante la fuga termica per le prove di nail penetration.

4.3.2 PROFILI DI PRESSIONE E RATEO DI PRESSIONE

La pressione registrata nelle prove viene riportata in figura 126. Si osserva in generale il raggiungimento di picchi di pressioni intorno ai 2 bar, eccetto per il test 2-2 che risulta raggiungere valori superiori e discordanti rispetto agli altri, è dunque da considerarsi un probabile outlier dato che il test è stato svolto con la stessa cella ed a parità di condizioni ambientali. Complessivamente entro un minuto la pressione si ristabilisce al valore atmosferico.

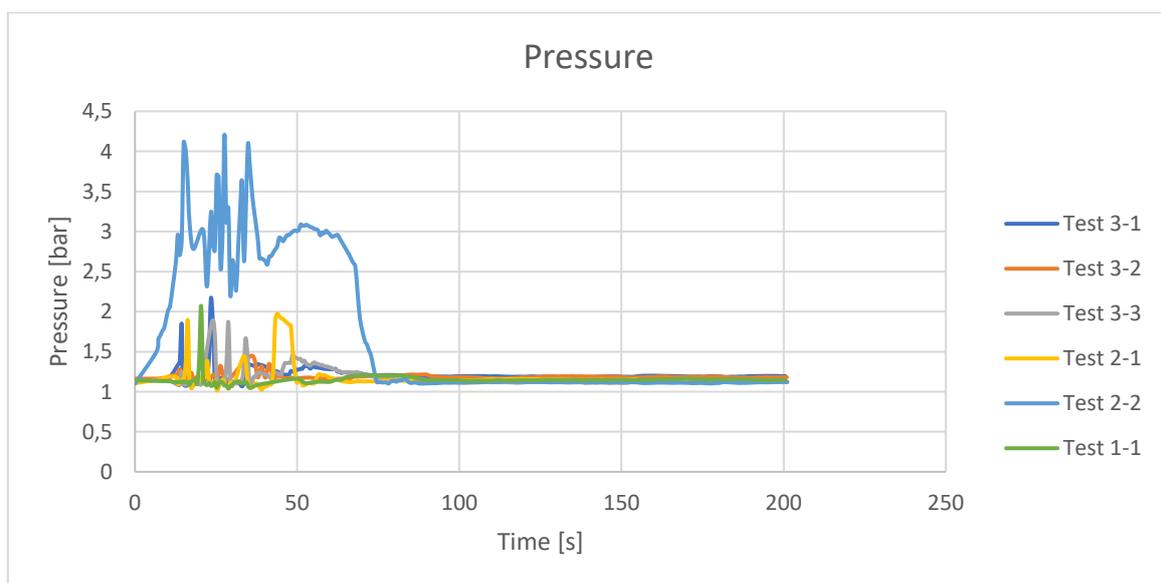


Figura 126, profilo di pressione durante la fuga termica per le prove di nail penetration.

Il rateo di pressione mette in evidenza che si presenti una variazione di pressione all'istante temporale di circa 10 secondi. Analogamente alla figura 126 anche nella 127 si evidenzia la presenza del profilo anomalo del test 2-2. In generale si registrano picchi intorno ai 70 [bar/min]

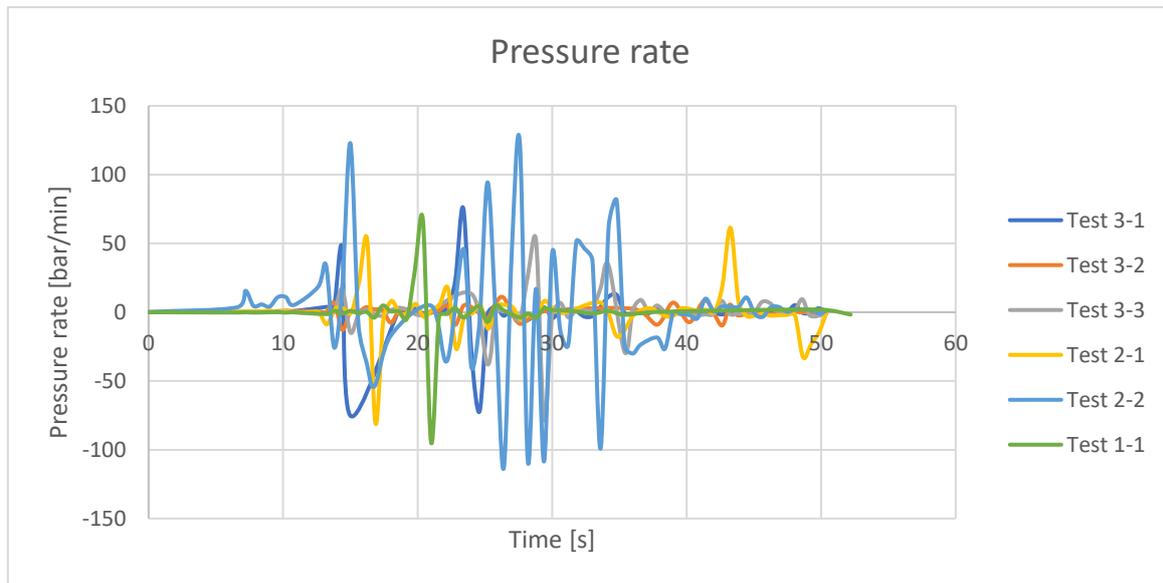


Figura 127, rateo di pressione per le prove di nail penetration.

4.3.3 GAS ANALISI

Tramite la sonda "Testo 330" è stata effettuata una analisi dei gas, illustrata nel paragrafo 4.1.1.

La percentuale di ossigeno nell'aria è il 21% all'istante della penetrazione. Successivamente con l'innesco della reazione di combustione viene consumato ossigeno nella camera, infatti, analogamente a quanto riscontrato nel paragrafo 5.2, si può osservare in figura 128 una riduzione della percentuale di ossigeno presente nell'aria, nel contempo si registra un aumento della percentuale di CO₂ dovuto ai prodotti della combustione riscontrabile in figura 129, come evidenziato dagli studi di "Yun Yang e Zhirong Wang"[539].

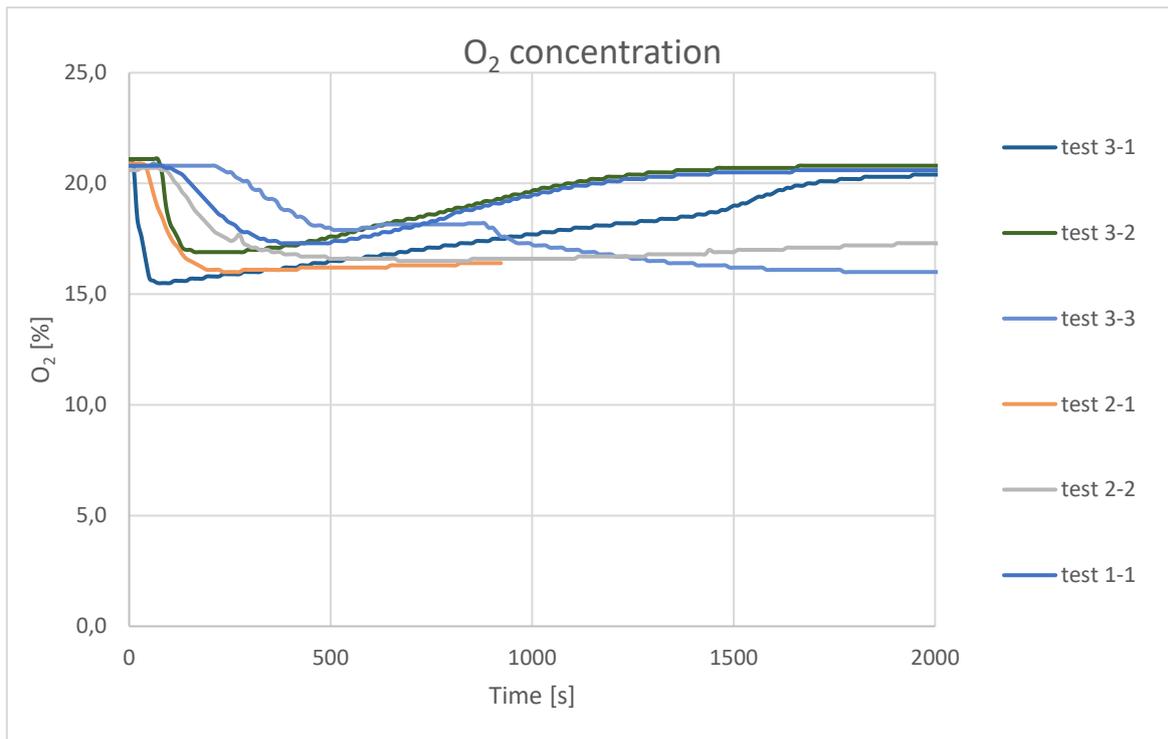


Figura 128, percentuale di ossigeno nei gas emessi per le prove di nail penetration

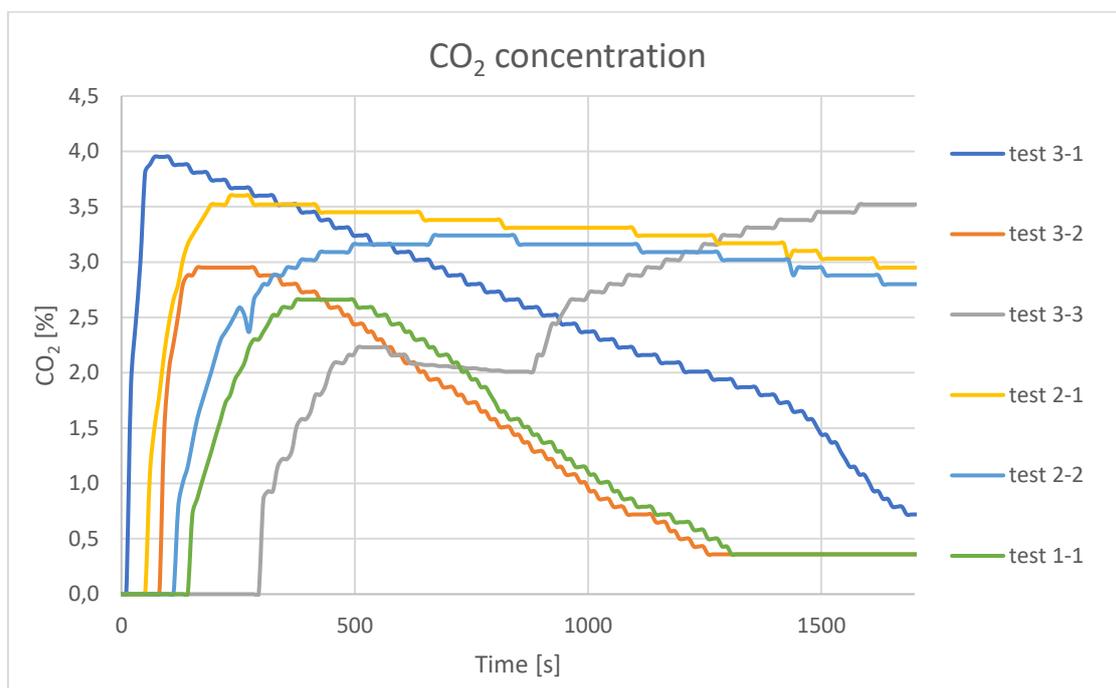


Figura 129, percentuale di CO₂ nei gas espulsi per le prove di nail penetration

Durante la combustione si producono ulteriori sostanze, infatti è stato possibile rilevare tramite la sonda la quantità di “ppm(v)” di CO ed NO. Nei profili si registra un aumento fino a raggiungere il massimo per poi avere una discesa molto lenta. In figura 130 si registra un valore massimo per 12'000 ppm(v) CO che rispecchia gli ordini di grandezza riportati nelle precedenti prove illustrate al paragrafo 4.2.3, negli studi di “Yun Yang e Zhirong Wang” [539] e con la ricerca di “Jan Diekmann” [540]. La prova 2-1 ha registrato dei valori dimezzati rispetto alle altre, si ipotizza ci possa essere stato un problema di acquisizione. Non viene riportato l’andamento dei ppm(v) CO del test 3-3 a seguito di un errore di rilevazione da parte della sonda. In figura 131 si osserva

che i valori di NO hanno la caratteristica di rimanere costanti per qualche centinaio di secondi dopo aver raggiunto il massimo per poi diminuire.

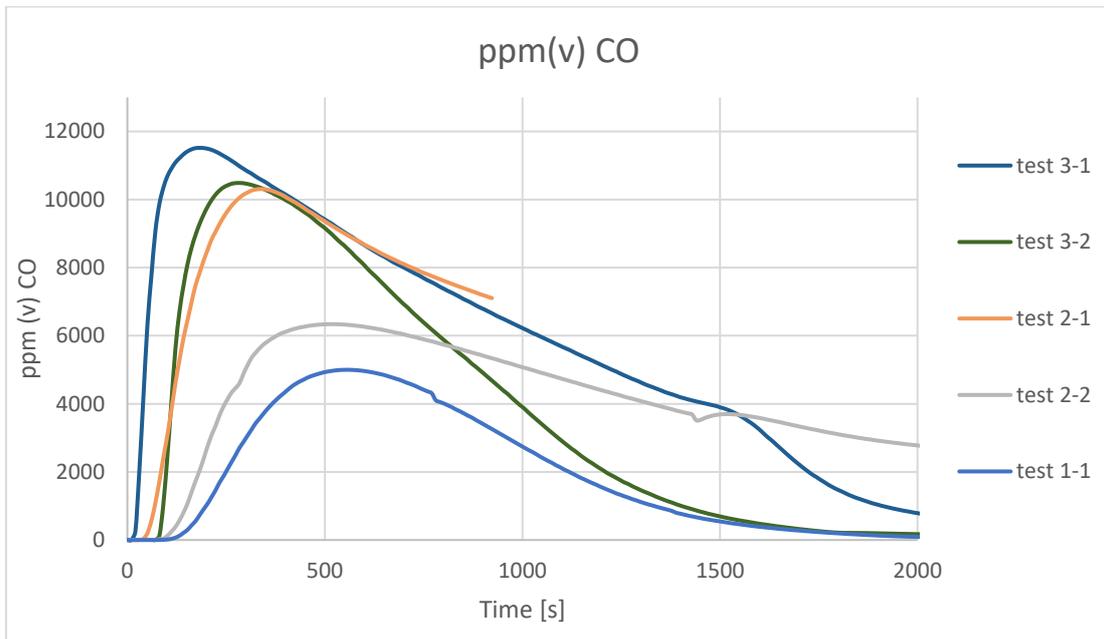


Figura 130, ppm(v) CO nei gas durante i test sul cemento per le prove di nail penetration

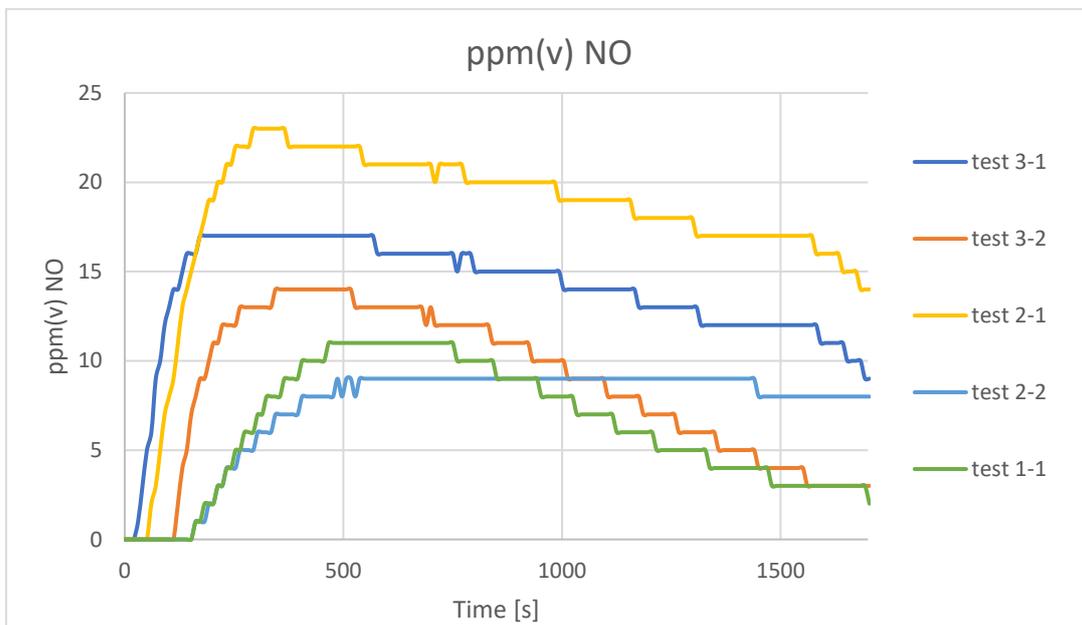


Figura 131, ppm(v) di NO nei gas espulsi durante i test su cemento per le prove di nail penetration

4.3.4 EFFETTI DELLE ESPLOSIONI SULLE CELLE E SUI CAMPIONI DI CEMENTO

Gli effetti della fuga termica sulle celle e sul cemento sono riscontrabili in figura 132. E' stato riportato un riferimento della cella al corrispondente test e il cemento è stato affiancato all'ultima cella del gruppo di celle usate per il test.



Figura 132, celle in seguito alla reazione.

Gli effetti sui campioni sono riportati nella figura 133, in cui si può osservare come il cemento che ha subito 3 ripetute esplosioni sia evidentemente più danneggiato. Infatti con la rimozione del nastro di fissaggio dalla cella, si è sgretolata la parte posteriore del campione di cemento.

Effects on cement			
C. New	C. 1 explosion	C.2 explosions	C.3 explosions
			
			

Figura 133, gli effetti delle esplosioni sul cemento.

4.4 SURRISCALDAMENTO

Gli autoveicoli elettrici possono trovarsi coinvolti in incendi, vicino a fonti di calore dovute a condizioni avverse o malfunzionamenti, inoltre all'interno del pacco batteria stesso la presenza di una cella in fuga termica può riscaldare quelle confinanti causando anche in esse la fuga termica e scatenando l'effetto domino. Per simulare questi scenari ed altri legati a condizioni atmosferiche avverse viene effettuata la prova di abuso di surriscaldamento sulle celle delle batterie che è un test di sicurezza progettato per valutare come le celle delle batterie reagiscono quando vengono esposte a temperature elevate che superano i limiti operativi normali, per assicurare che le batterie non rappresentino un rischio significativo di incendio, esplosione o rilascio di sostanze tossiche.

4.4.1 TEMPERATURA

La prova di surriscaldamento inizia a temperatura ambiente. La camera viene riscaldata fino a raggiungere le temperature di innesco fuga termica della cella, in questo caso circa 190°C. In figura 134 vengono riportate le immagini termografiche registrate durante la fuga termica innescata per surriscaldamento.

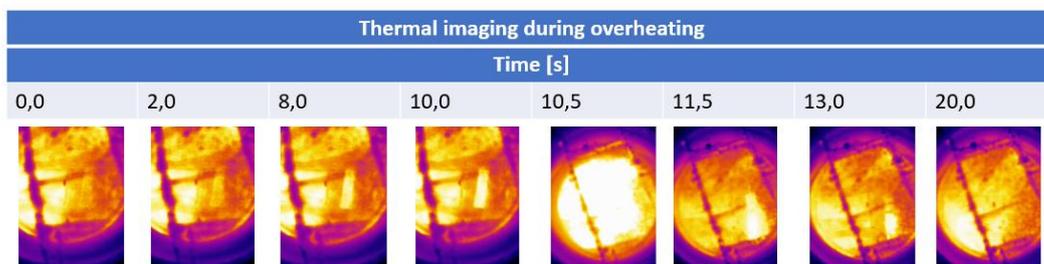


Figura 134, Immagini termografiche durante la prova di surriscaldamento.

Si riportano il profilo di temperatura e del gradiente di temperatura durante la prova prendendo come valore di riferimento temporale l'istante in corrispondenza di temperatura di 130°C. Si osserva un picco centrale di 1302,9°C in figura 135 legato alla fuga termica per surriscaldamento. Successivamente si ha un rapido raffreddamento per poi riappiattare la curva, ciò sarà approfondito nei paragrafi seguenti. Il profilo di temperatura ottenuto nella prova sperimentale, rispecchia l'andamento individuato da “Chunpeng Zhao” [541], “Kofi Owusu Ansah Amano” [542] e “Xuning Feng” [543].

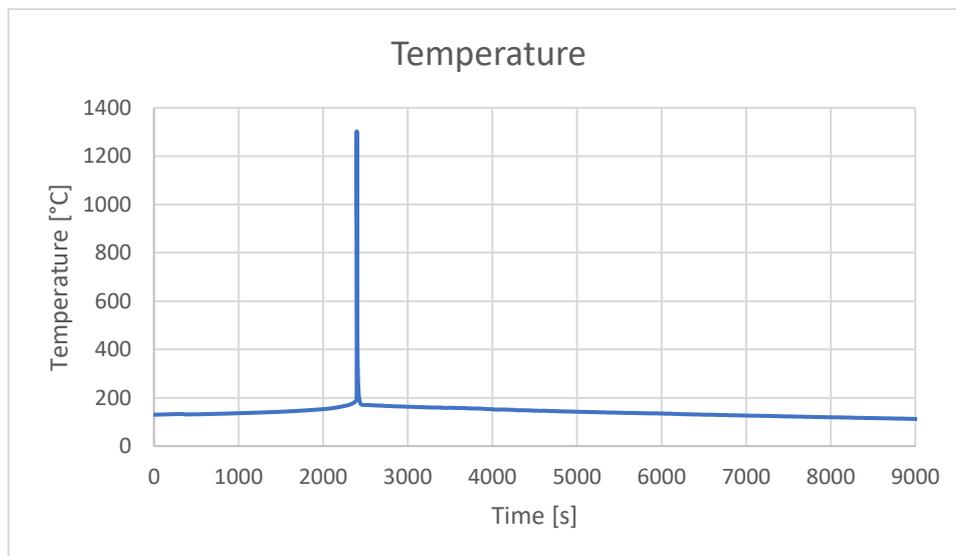


Figura 135, profilo di temperatura della cella durante la prova di surriscaldamento.

Il tasso di temperatura in figura 136 mostra un picco positivo localizzato in corrispondenza dell'innesco della fuga termica seguito da un picco negativo. I fenomeni avvengono in sequenza in un range temporaneo contenuto rispetto al tempo di reazione completo.

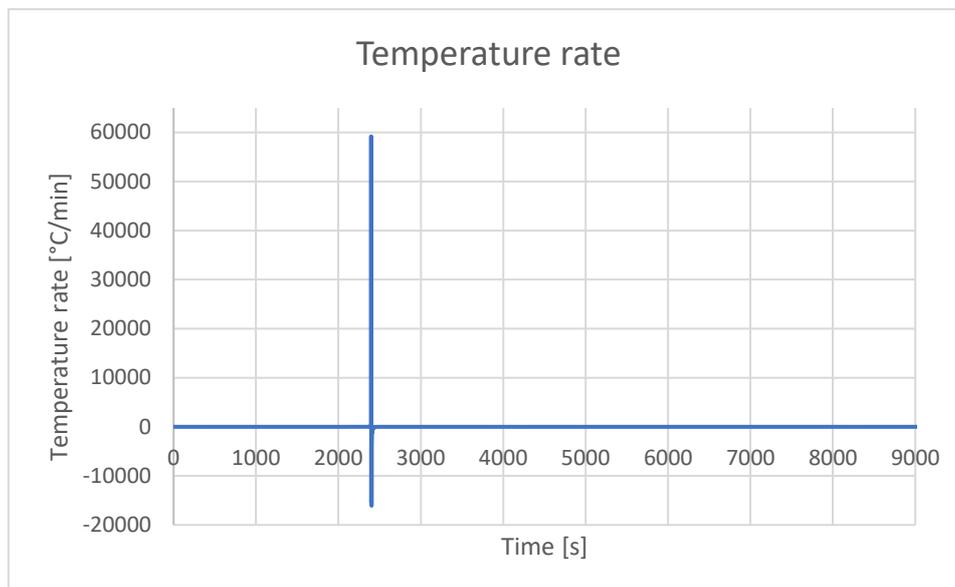


Figura 136, profilo del rateo di temperatura della cella durante la prova di surriscaldamento.

La prova di surriscaldamento permette di osservare l'intervento della valvola di sicurezza nel contenere la fuga termica. Nella figura 137 si può osservare la diminuzione della temperatura e in figura 138 una forte riduzione del tasso di crescita della stessa, dovuta al rilascio e all'apertura della valvola di cui si era precedentemente discusso al paragrafo 3.2.2.2 e riscontrato "Yawen Li" [544] e Antonio García [545]. L'intervento di questo sistema di sicurezza fornisce secondi utili in tempi incidentali in quanto si tratta di qualche centinaio di secondi (in base al test effettuato), in cui si può agire per gestire l'incidente in sicurezza.

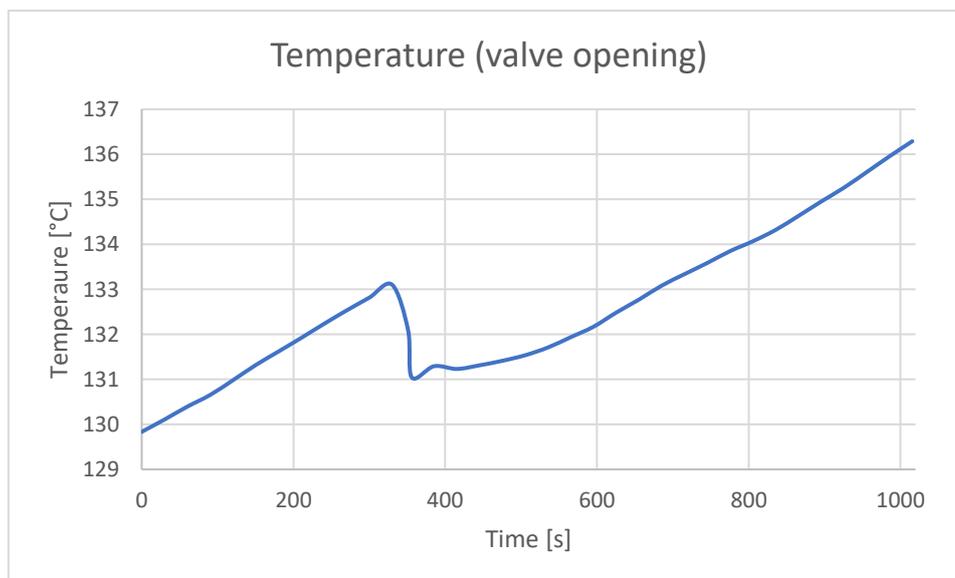


Figura 137, profilo di temperatura durante l'intervento della valvola di sicurezza nella prova di surriscaldamento.

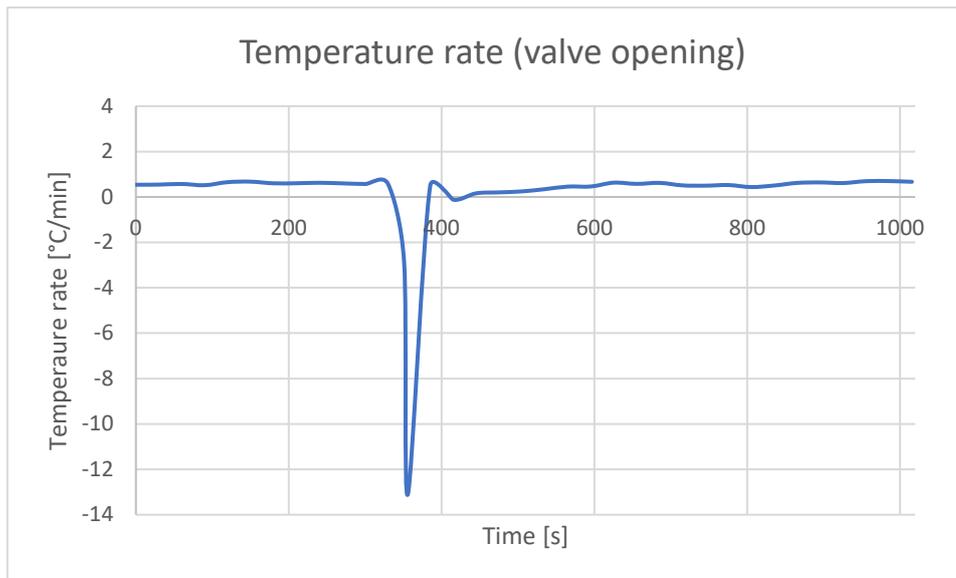


Figura 138, gradiente di temperatura durante l'intervento della valvola di sicurezza nella prova di surriscaldamento.

Si riporta un ingrandimento della seconda parte riportata in figura 139 e 140, in cui si osserva un cambio di pendenza dovuto alle reazioni di decomposizione descritte da “Xuning Feng” [543] che precedono l’innesco della fuga termica.

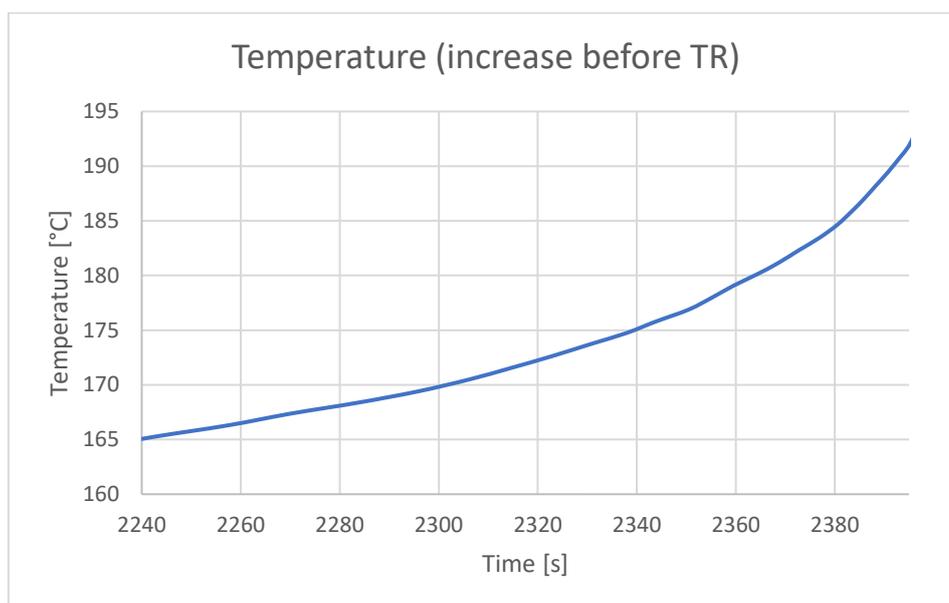


Figura 139, crescita di temperatura negli istanti precedenti all’innesco della fuga termica durante la prova di surriscaldamento.

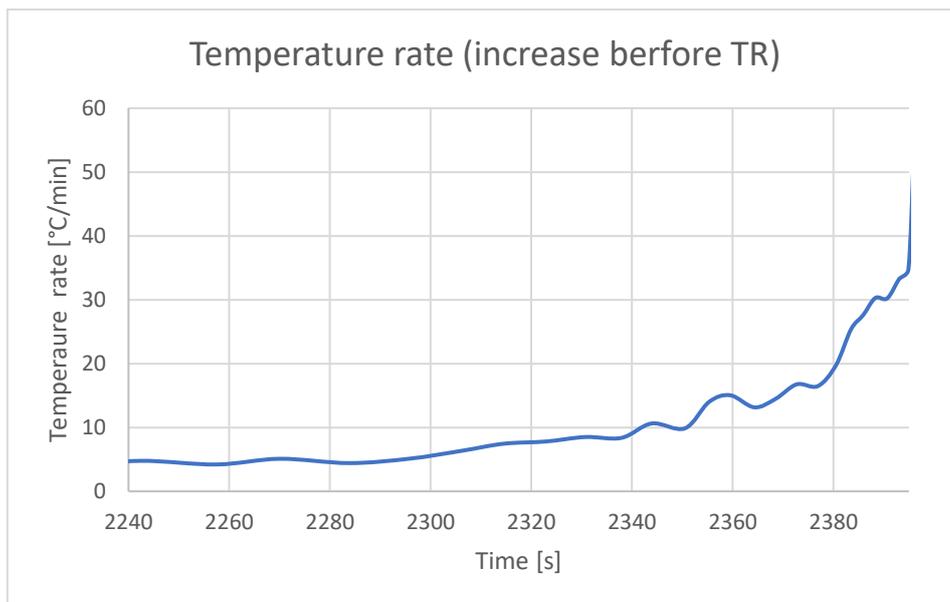


Figura 140, incremento della temperatura, passaggio dalla fase 2 alla 3, durante la prova di surriscaldamento.

Le figura 141,142, mostrano più nel dettaglio la fuga termica. Si osserva in generale la rapidità di crescita della reazione una volta innescata la fuga termica, nel test eseguito la cella passa da 192,9°C a 1302,9°C (ovvero il massimo) nel giro di 1,8 secondi. Queste informazioni vengono rese più esplicite dalla figura 142 in cui si osservano i tassi di crescita. Successivamente alla rapida crescita si ha una diminuzione del valore di temperatura.

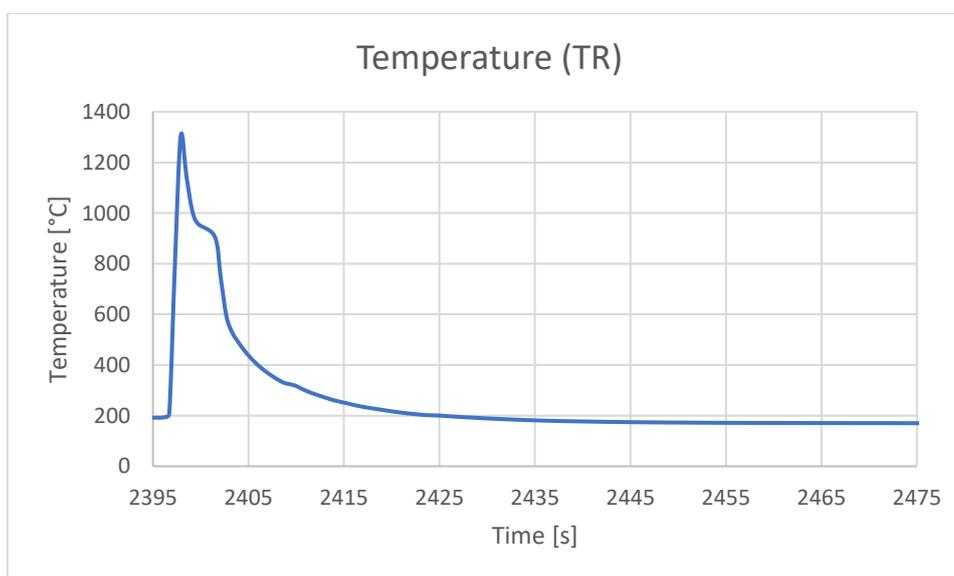


Figura 141, profilo di temperatura durante la fuga termica durante la prova di surriscaldamento.

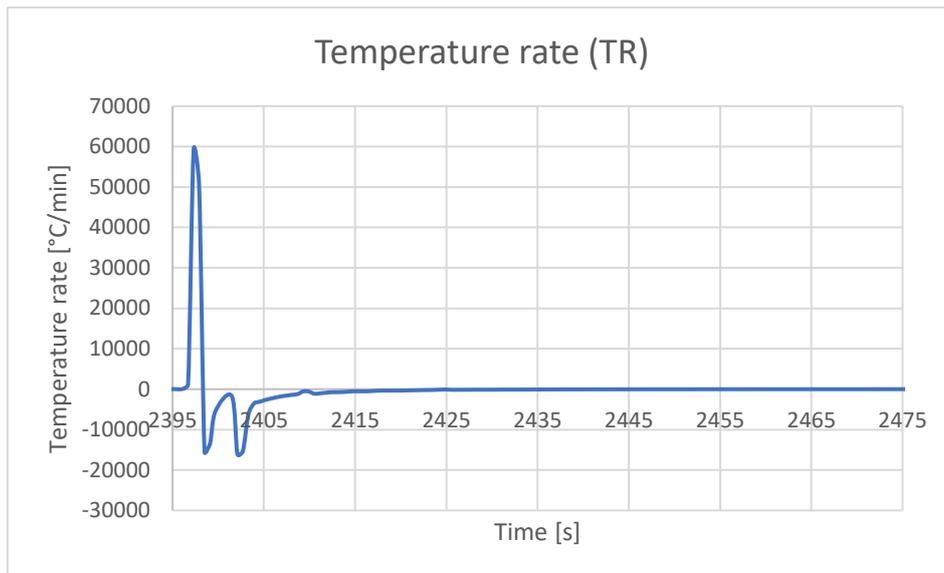


Figura 142, profilo del gradiente di temperatura durante la fuga termica durante la prova di surriscaldamento.

4.4.2 PRESSIONE

Durante il test di surriscaldamento sono stati riscontrati i dati riguardanti la pressione di cui si riporta il profilo a partire dall'istante di tempo in corrispondenza di 130°C di temperatura in figura 143, ed il gradiente in figura 143. Si osservano valori superiori a quelli ambientali negli istanti antecedenti e durante la fuga termica. Invece negli istanti successivi si ristabilisce un valore di pressione prossimo a quello atmosferico.

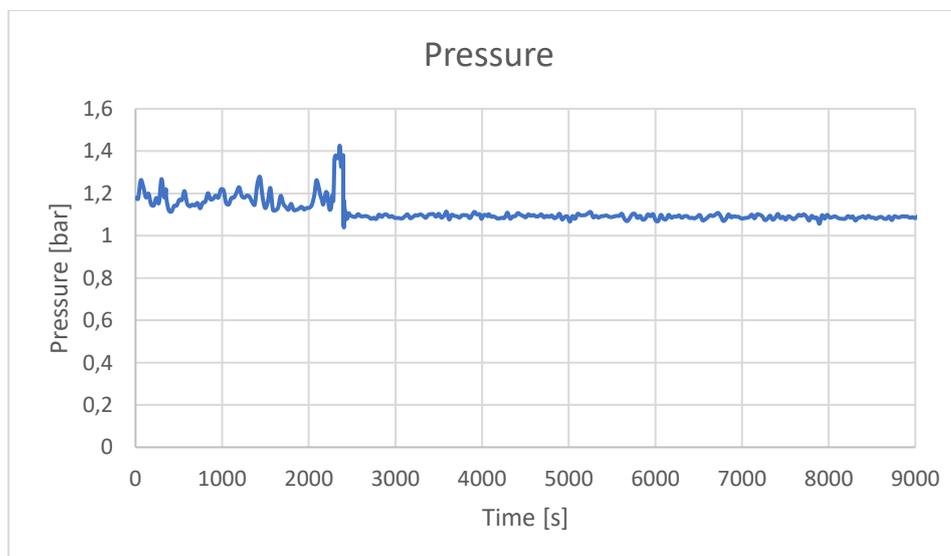


Figura 143, profilo di pressione durante il test di surriscaldamento.

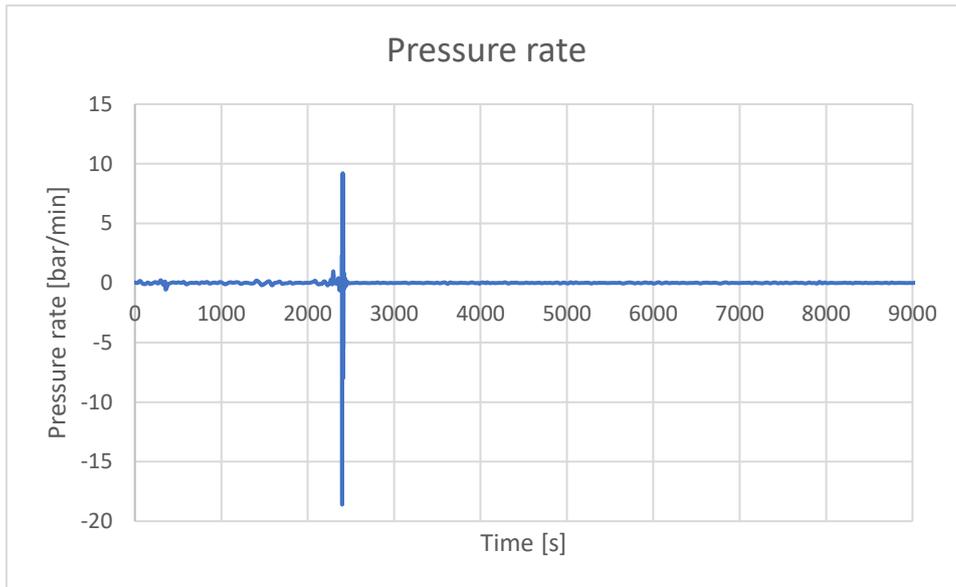


Figura 144, profilo del gradiente di pressione durante il test di surriscaldamento.

Si riporta un ingrandimento dei primi intervalli di tempo del test ovvero dall'inizio della prova agli istanti successivi alla fuga termica in cui sono riportati gli istanti in cui è variata la pressione rispetto a quella atmosferica in figura 145 e 146.

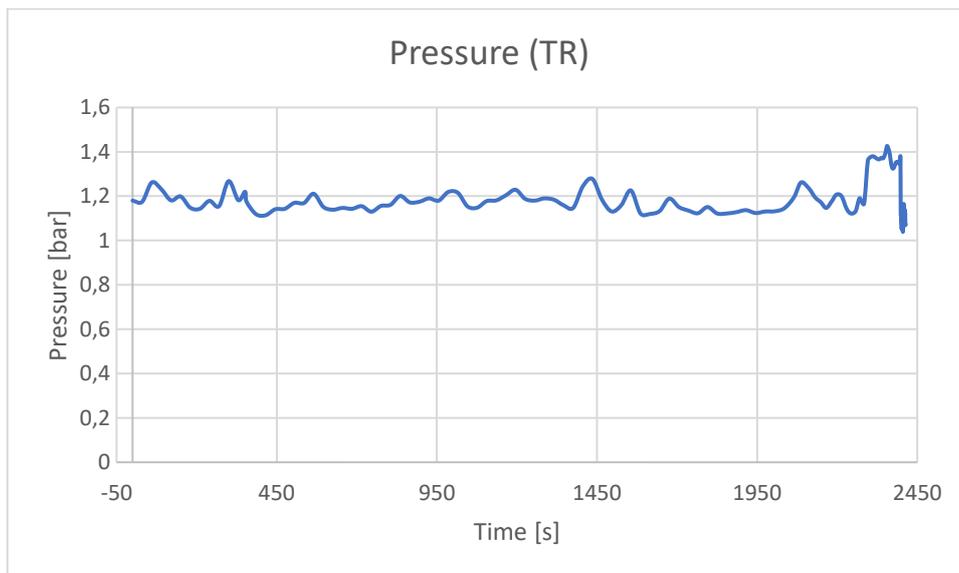


Figura 145, profilo di pressione dall'istante iniziale agli istanti successivi alla fuga termica durante la prova di surriscaldamento.

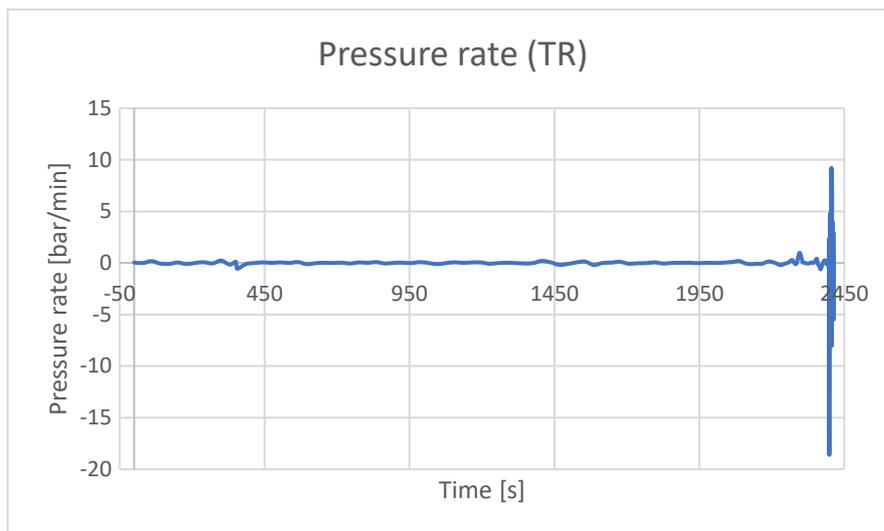


Figura 146, profilo del gradiente di pressione dall'istante iniziale agli istanti successivi alla fuga termica, durante la prova di surriscaldamento.

4.4.3 EFFETTO SULLA CELLA

Si riporta in figura 147 l'aspetto della cella in seguito al test di surriscaldamento, in cui si vede il logoramento del campione dovuto alla reazione di fuga termica della cella stessa.



Figura 147, cella in seguito alla prova di surriscaldamento.

4.5 TEST DI ABUSO SU CELLE INVECCHiate

L'invecchiamento riduce la capacità della cella e le sue performance a causa della degradazione della cella stessa [546]. Si vuole verificare il comportamento delle celle invecchiate in condizioni di abuso rispetto alle nuove.

Secondo lo studio di "Dongxu Ouyang e Mingyi Chen" [350] viene affermato che indipendentemente dal SOC, le celle con il 70% di SOH presentano valori più bassi di temperatura di fuga termica, rispetto alle celle con SOH al 100%. Il jelly roll viene addirittura espulso dopo i test sulle celle invecchiate, suggerendo comportamenti di fuga termica molto più gravi. Sebbene una cella invecchiata solitamente immagazzini meno energia di una cella con il 100% di SOH, presenta una stabilità termica peggiore, che potrebbe essere attribuita alla variazione dei componenti della cella a seguito dell'invecchiamento [360].

Per lo svolgimento della prova la cella è stata sottoposta a ripetuti cicli di carica e scarica per poi sottoporla ad un test di abuso al fine di innescarne la fuga termica. La stessa prova di abuso è stata estesa ad una cella "nuova" ovvero con il 100% di SOH per poter confrontare le reazioni.

4.5.1 INVECCHIAMENTO (CICLAGGIO)

Il test di invecchiamento della cella vuole valutare come essa si comporti se sottoposta a ripetuti cicli di carica e scarica per valutare la sua variazione di capacità. Ciò viene effettuato tramite il parametro “stato di salute” (SOH) di una cella di una batteria che descrive la sua differenza di capacità rispetto a quella nominale, così mostrando l'invecchiamento della stessa. È definito come il rapporto tra la capacità attuale della cella e la sua capacità nominale secondo la formula riportata in seguito:

$$SOH = \frac{\text{Current capacity}}{\text{Initial capacity}} * 100 = [\%]$$

Si è effettuato il processo di carica e scarica tramite un ciclatore Arbin riportato nel paragrafo 4.1 sulla cella LG INR 18650 M29, con una capacità di 2,8 Ah da datasheet (illustrato al paragrafo 4.1) i cui risultati delle analisi verranno riportati nei successivi sottoparagrafi.

Si è eseguito un processo di ciclaggio, ripetendo processi di carica e scarica sulla cella per simulare il suo utilizzo in un sistema. Per procedere nell'operazione si è impostata una ricetta sullo strumento Arbin riportata in figura 148.

	Step Label	Number Of Limits	Control Type	Control Value	Extra Control Value 1	Extra Control Value 2	Current Range
1	Rest_iniziale	2	Rest				
	Log Limit	Step Limit	Goto Step	Type1	Sign1	Value1	Type2
1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Next Step	PV_CHAN_Step_Time	>=	00:01:00	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		DV_Time	>=	00:01:00	
2	Char_C/2	2	Current(A)	1.375			High
	Log Limit	Step Limit	Goto Step	Type1	Sign1	Value1	Type2
1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Next Step	PV_CHAN_Voltage	>=	4.2	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		DV_Time	>=	00:00:30	
3	CV_char_C/2	2	Voltage(V)	4.2			High
	Log Limit	Step Limit	Goto Step	Type1	Sign1	Value1	Type2
1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Next Step	PV_CHAN_Current	<=	0.05	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		DV_Time	>=	00:00:30	
4	Disch_C/5	2	Current(A)	-0.55			High
	Log Limit	Step Limit	Goto Step	Type1	Sign1	Value1	Type2
1	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Next Step	PV_CHAN_Voltage	<=	2.5	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		DV_Time	>=	00:00:30	
5	Loop	2	Set Variable(s)	Reset	Increment	Decrement	
	Log Limit	Step Limit	Goto Step	Type1	Sign1	Value1	Type2
1	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Char_C/2	PV_CHAN_Cycle_Index	<=	500	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	End Test	PV_CHAN_Cycle_Index	>=	500	

Figura 148, ricetta per il ciclaggio della cella LG INR M29 su Arbin.

Si riporta l'andamento della corrente e tensione della cella INR M29 18650 nel tempo in figura 149.

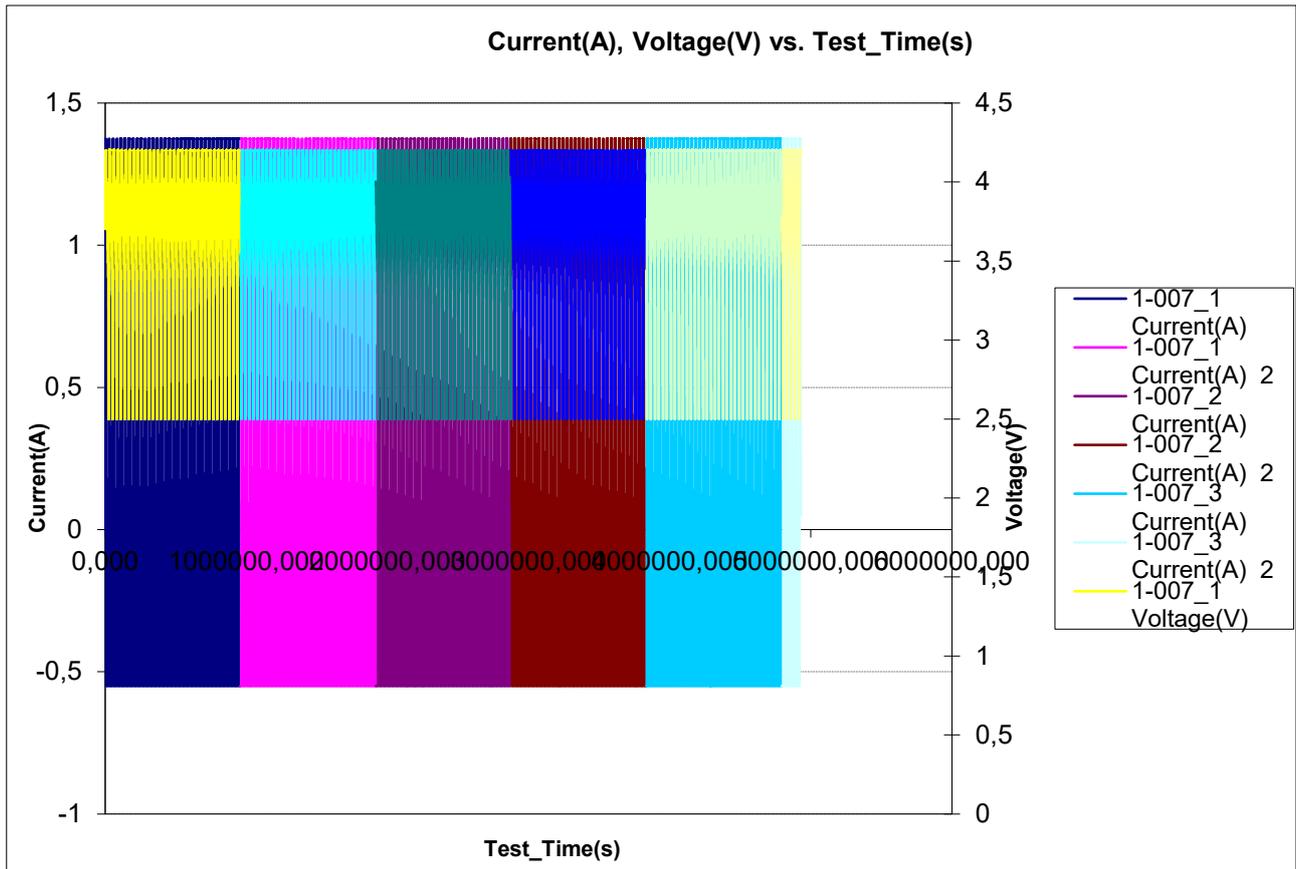


Figura 149, Andamento corrente e tensione nel tempo per la cella INR M29 18650 durante il ciclaggio.

Nel grafico in figura 150 si osserva una graduale riduzione della capacità in funzione del numero di cicli. Si è verificato un blackout nel laboratorio al 66° ciclo di carica. Nei 3 cicli successivi alla ripresa del test si osserva una crescita della capacità di 0.02 Ah rispetto al trend, per poi ristabilizzare l'andamento decrescente legato al fenomeno di degradazione. Al ciclo 233 per un intervento dei tecnici in laboratorio è stata interrotta l'alimentazione allo strumento, alla ripresa è presente una riduzione di capacità. Verso gli ultimi cicli si ristabilisce un trend che segue il profilo originale.

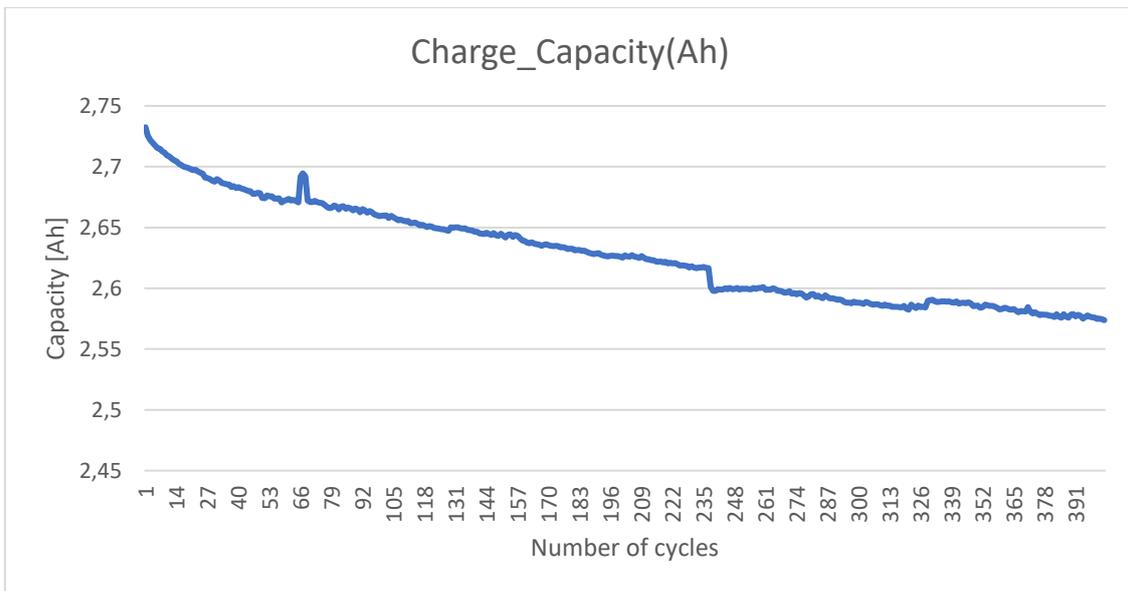


Figura 150, Capacità della cella INR durante la carica in funzione del numero di cicli.

Si verifica anche la capacità nel caso della scarica in cui si osserva, analogamente al caso di carica, una riduzione della capacità in figura 151. Si osservano gli stessi problemi legati alla disconnessione elettrica individuati nel caso della fase di carica.

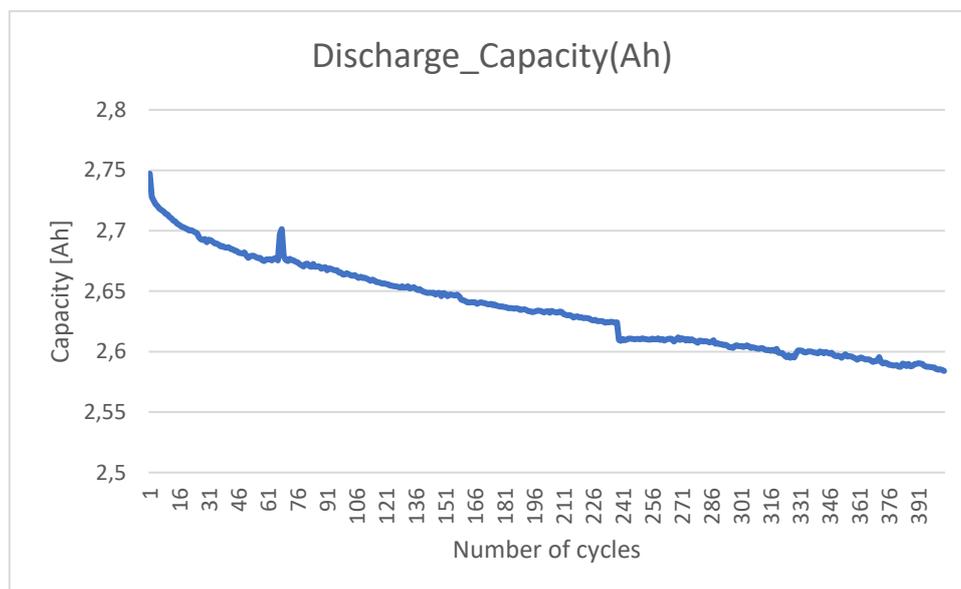


Figura 151, Capacità della cella INR durante la scarica in funzione del numero di cicli.

La valutazione dello stato di salute della cella viene effettuata tramite la capacità iniziale dato che non sempre le celle hanno la capacità riportata sul datasheet, ne è un esempio la cella usata per il test dove impostando i valori di tensione di carica secondo il datasheet essa risulta avere una capacità inferiore. In tabella 28 si riportano i valori delle capacità: nominale, quella del ciclo 1 e del ciclo 405 nel caso di carica e nella tabella 29 viene riportato il caso di scarica.

Parametro	Valore	Unità di misura
Capacità Nominale	2,85	Ah
Capacità ciclo 1	2,73	Ah
Capacità ciclo 405	2,57	Ah

Tabella 28, valori di capacità in fase di carica della cella LG INR 18650 durante i test.

Parametro	Valore	Unità di misura
Capacità Nominale	2,85	Ah
Capacità ciclo 1	2,73	Ah
Capacità ciclo 405	2,58	Ah

Tabella 29, valori di capacità in fase di scarica della cella LG INR 18650 durante i test.

Infine è possibile seguendo la formulazione riportata ad inizio paragrafo valutare lo stato di salute della cella. Il primo valore fa riferimento al confronto rispetto alla capacità dichiarata sul datasheet, mentre il secondo valore viene rapportato rispetto al primo ciclo effettivo quindi alla reale capacità misurata. Viene riportato in tabella 30 il caso di carica e nella tabella 31 viene riportato il caso di scarica.

Parametro	Valore	Unità di misura
SOH nom	90,31	[%]
SOH 1vs405	94,19	[%]

Tabella 30, valori di SOH della cella INR sottoposta al ciclaggio in fase di carica.

Parametro	Valore	Unità di misura
SOH nom	90,67	[%]
SOH 1vs405	94,72	[%]

Tabella 31, valori di SOH della cella INR sottoposta al ciclaggio in fase di scarica.

4.5.2 NAIL PENETRATION SU CELLE INVECCHiate

In queste prove sperimentali si confronta la cella LG INR M29 18650, con SOH del 100% rispetto alla stessa invecchiata con SOH riportato in tabella 30 e 31.

4.5.2.1 TEMPERATURA E RATEO DI TEMPERATURA

La propagazione termica nella cella durante la fuga termica, innescata dall'azionamento del "nail", può essere osservata dalle immagini termografiche riportate in figura 152. Si osserva analogamente alle prove presentate nei paragrafi precedenti il raggiungimento del massimo di temperatura per poi raffreddarsi lentamente, questi aspetti verranno discussi nel dettaglio con l'analisi dei dati.

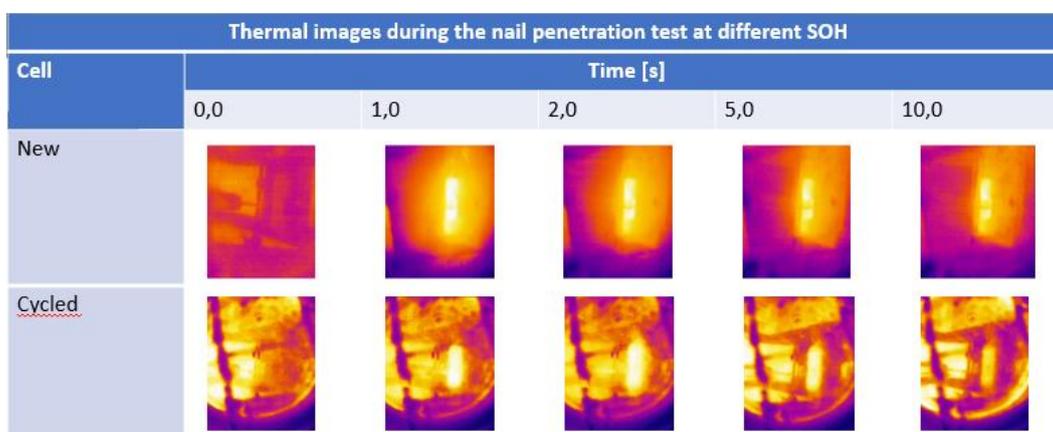


Figura 152, immagini termografiche durante la prova di nail penetration su celle per SOH differenti.

Si osserva, dal grafico in figura 153, che il comportamento del profilo di temperatura è analogo a quanto visto nelle altre prove di penetrazione nella cella riportate nei paragrafi 4.2 e 4.3. L'importante differenza che si nota tra i due profili è il raggiungimento di una temperatura massima di fuga termica inferiore per la cella ciclata. Infatti nel caso della cella nuova si raggiunge un valore massimo di temperatura di circa 640°C mentre, per la cella con SOH inferiore, circa 500°C, ciò lo si riscontra nello studio di Stefan Doose [547]. Il fenomeno potrebbe essere associato alla decomposizione degli elettroliti e alla generazione di placatura al litio durante l'invecchiamento come individuato da "Ouyang et. Al" [362].

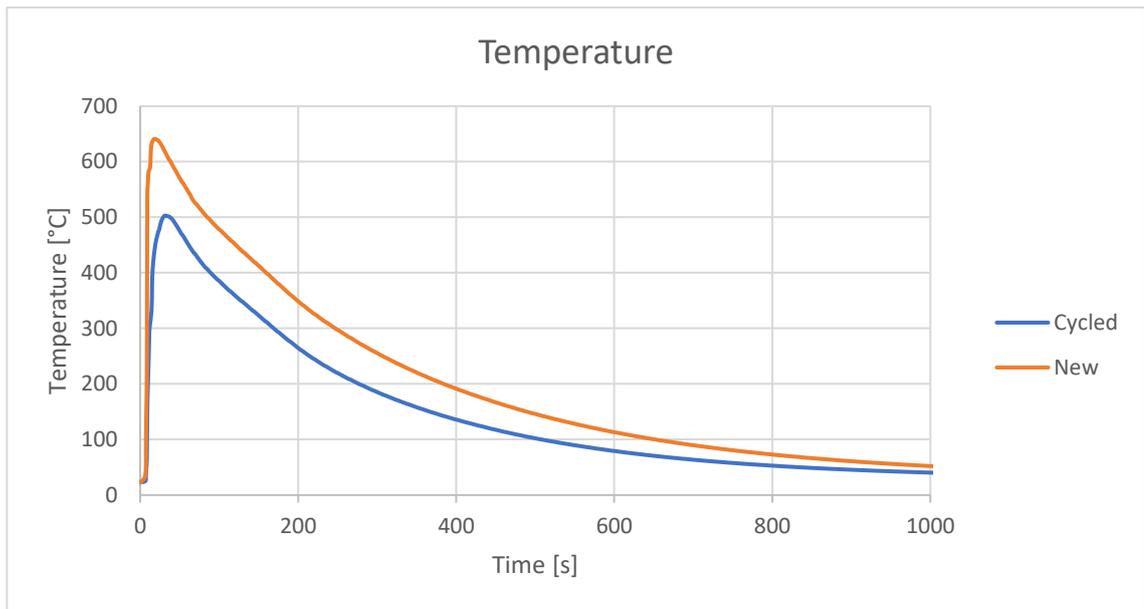


Figura 153, profilo della temperatura durante la fuga termica per le prove di nail penetration.

La crescita della temperatura può essere verificata tramite il grafico riportato in figura 154, in cui si illustra il tasso di crescita espresso in gradi centigradi al minuto [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$] rispetto al tempo espresso in secondi. Si osserva per entrambe le celle una variazione di temperatura concentrata negli stessi istanti di tempo ma con una riduzione del valore massimo del tasso di crescita della temperatura nel caso della cella con un SOH inferiore.

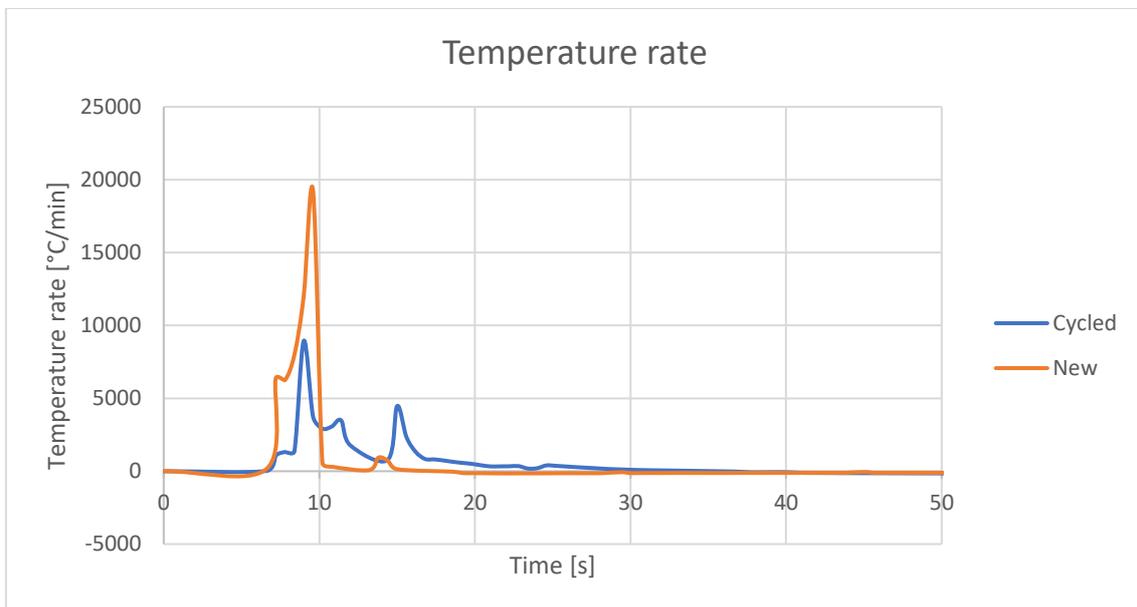


Figura 154, tasso di crescita della temperatura durante la fuga termica per le prove di nail penetration.

4.5.2.2 PROFILI DI PRESSIONE E RATEO DI PRESSIONE

Gli andamenti ed i valori di pressione sono analoghi sia come forma che come valori a quelli indicati nel paragrafo 4.2 e 4.3. Si osserva, in figura 155, come le celle con SOH inferiore abbiano raggiunto un valore di pressione inferiore rispetto alle celle nuove. In entrambi i casi la pressione si ristabilizza a quella atmosferica nel giro di alcuni di minuti.

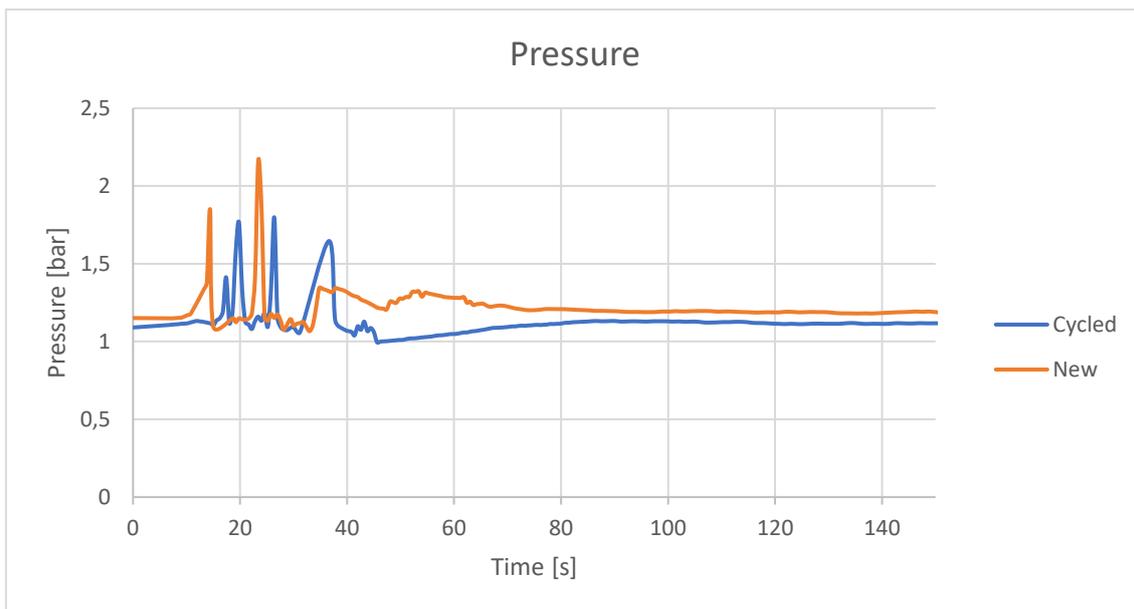


Figura 155, profilo di pressione durante la fuga termica per le prove di nail penetration.

Il rateo di pressione mette in evidenza che si verificano variazioni di pressione mostrando la maggiore ampiezza dei tassi di crescita della pressione per le celle con SOH del 100% rispetto alle altre con valori inferiori (figura 156).

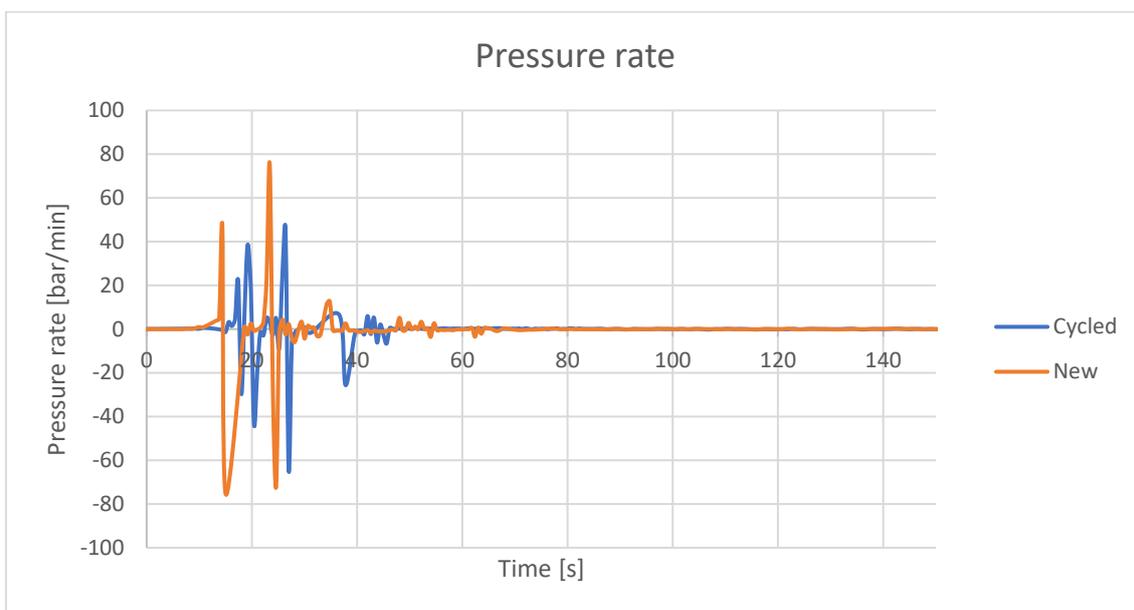


Figura 156, rateo di pressione per le prove di nail penetration.

4.5.2.3 GAS ANALISI

Tramite la sonda “Testo 330” è stata effettuata una analisi dei gas riportata al paragrafo 4.1. I dati vengono riportati dall’istante di penetrazione della cella.

La percentuale di ossigeno nell’aria è il 21% all’istante della penetrazione. Nella figura 157 si può osservare che per la cella con SOH del 100%, in modo analogo ai paragrafi 4.2 e 4.3, ci sia una riduzione della concentrazione di ossigeno presente nell’aria. Ciò avviene anche per la cella ciclata ma con valori di consumo di ossigeno inferiori come si può riscontrare dalla figura. Inoltre si può anche registrare un aumento della

percentuale di CO₂ in figura 158, che è il risultato della combustione, mostrando i consumi di ossigeno delle due celle.

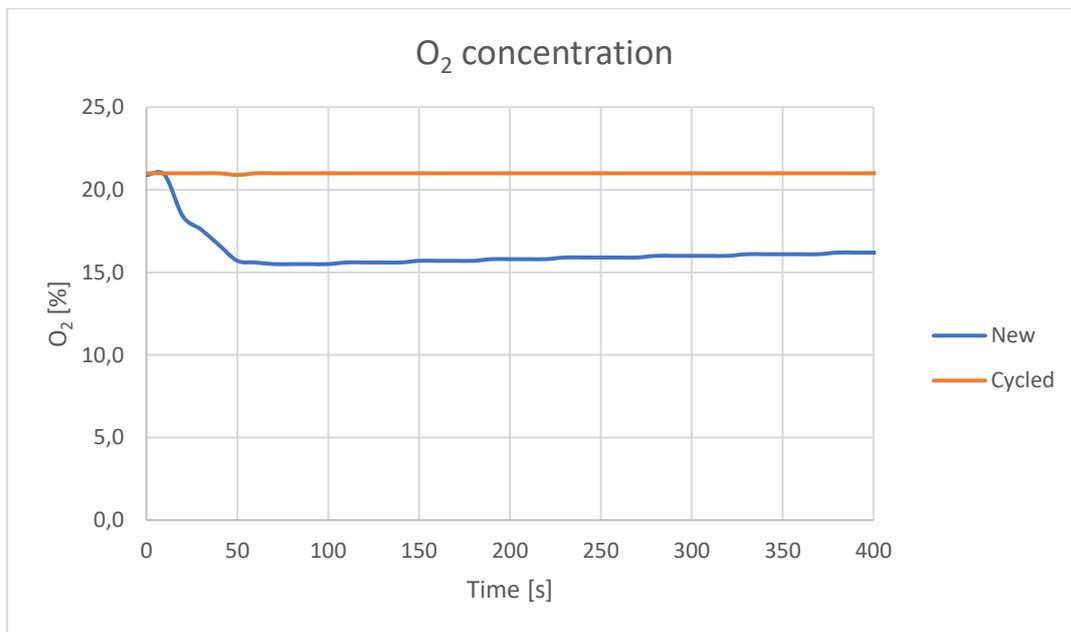


Figura 157, percentuale di ossigeno nei gas emessi per le prove di nail penetration.

Dalla figura 158 si osserva che la concentrazione di CO₂ nel caso della cella nuova aumenta fino al valore di 3,95% entro i 100 secondi successivi alla penetrazione, a seguire il profilo decresce diminuendo la propria concentrazione. Nel caso della cella ciclata si ha una concentrazione di CO₂ decisamente ridotta rispetto alla cella con 100% di SOH rispecchiando gli andamenti del consumo di ossigeno durante la reazione.

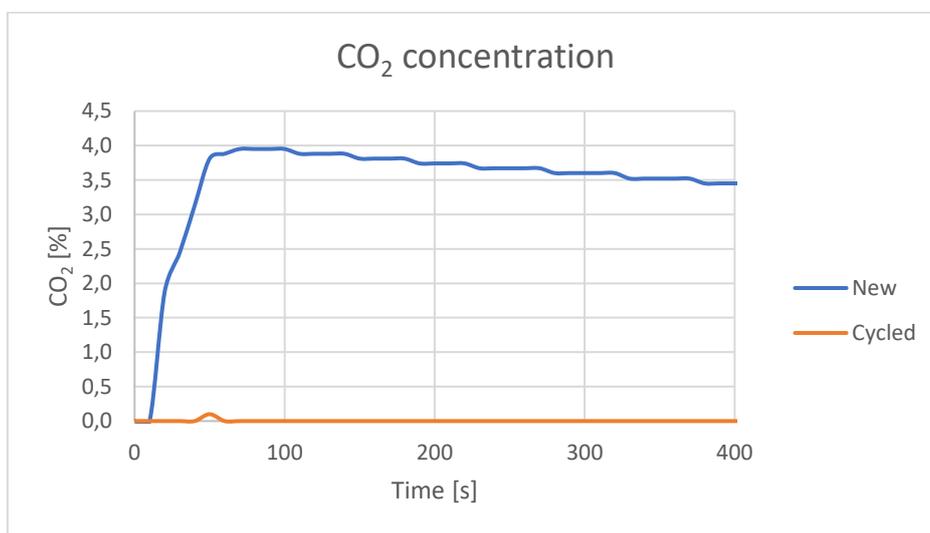


Figura 158, percentuale di CO₂ nei gas espulsi per le prove di nail penetration.

Durante la reazione si è registrato un aumento della quantità di “ppm(v)” di CO, illustrato in figura 159, ulteriore indice della combustione, fino a raggiungere il massimo per poi avere una discesa molto lenta. Nel caso della cella ciclata si registrano valori molto bassi di ppm(v) di CO rispetto alla cella nuova, infatti il picco massimo raggiunto è di 11518 ppm(v) CO nel caso della cella nuova e 64 ppm(v) CO nel caso della cella ciclata, si ha dunque una differenza di 3 ordini di grandezza.

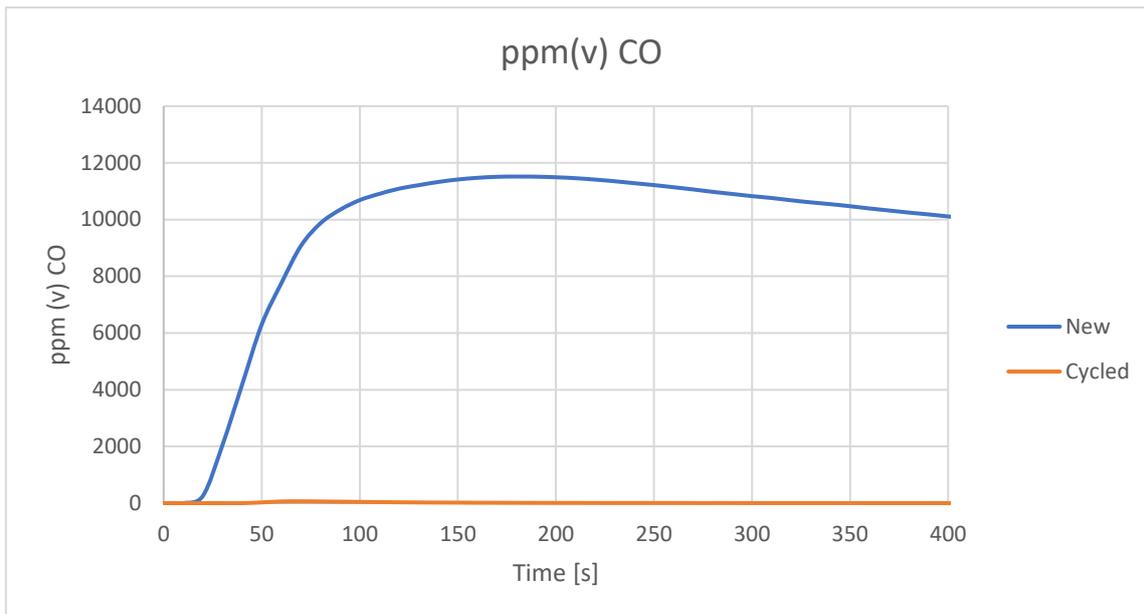


Figura 159, ppm(v) CO nei gas durante i test, per le prove di nail penetration.

In figura 160 si osservano i valori di NO. La cella ciclata ha registrato un valore massimo di 1 ppm(v) NO significativamente inferiore ai 17 ppm(v) NO della cella nuova.

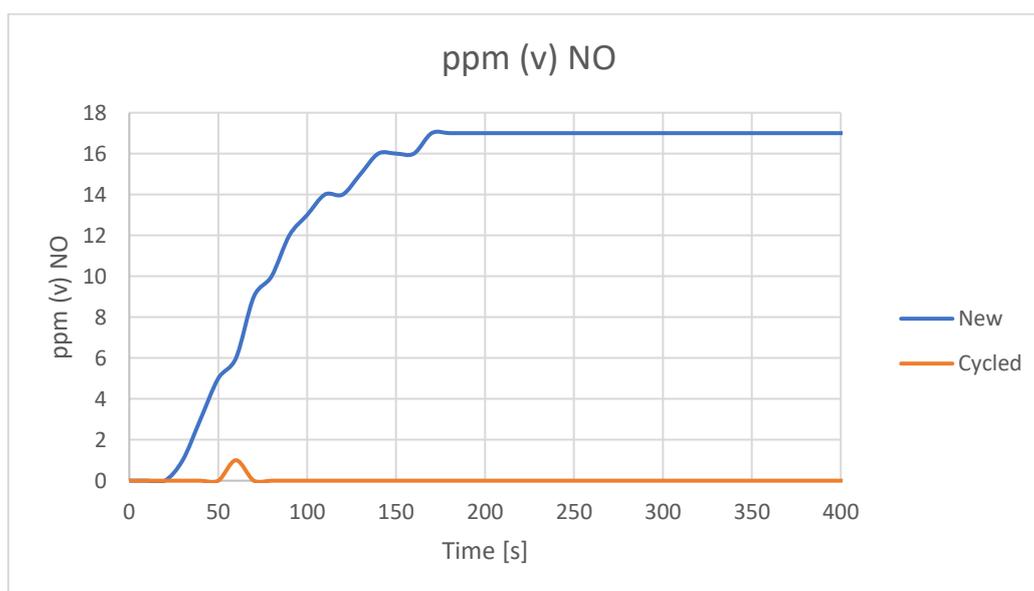


Figura 160, ppm (v) di NO nei gas espulsi, per le prove di nail penetration.

Generalmente a seguito dei test sperimentali effettuati, si osserva una formazione di quantità di gas inferiori nel caso di una cella ciclata rispetto ad una cella nuova.

4.5.3 ANALISI SULLE CELLE DOPO LE PROVE

In seguito alle prove si è voluta misurare la massa residua delle celle per poterle confrontare. Si è individuato in letteratura uno studio di Stefan Doose [547] riguardante il profilo di perdita di massa in funzione del SOH a seguito di una fuga termica, che vede un lieve aumento della perdita di massa nella fase per SOH 95% rispetto al SOH 100%, per poi seguire un profilo decrescente per valori inferiori al 95% di SOH [547].

I dati riscontrati dalle sperimentazioni vengono riportati in tabella 32. Nella prova sono state usate celle LG INR M29 18650 la cui massa iniziale è 45g. Come stato di salute viene preso il valore calcolato sulla base dei dati effettivamente riscontrati tramite l'Arbin facendo riferimento al primo ciclo rispetto al valore fornito dal datasheet.

SOH cella	Massa finale [g]	Perdita di massa [%]
100%	24,5	45,6
94,19 %	24	46.6

Tabella 32, Perdita percentuale di massa della cella dopo la fuga termica.

4.6 CORTOCIRCUITO ESTERNO

Il test di cortocircuito esterno è una prova in cui vengono messi in contatto i due elettrodi di una cella, catodo ed anodo, innescando così un cortocircuito, come precedentemente discusso al paragrafo 3.9.

Si riporta il setup sperimentale per la prova in figura 161. Nella camera interna viene disposta la cella all'interno di un "case" in cui sono presenti due cavi per collegarsi al catodo ed all'anodo della cella. Nella camera esterna è presente un secondo cavo che collega la camera interna con la "power electronics" del banco prova.

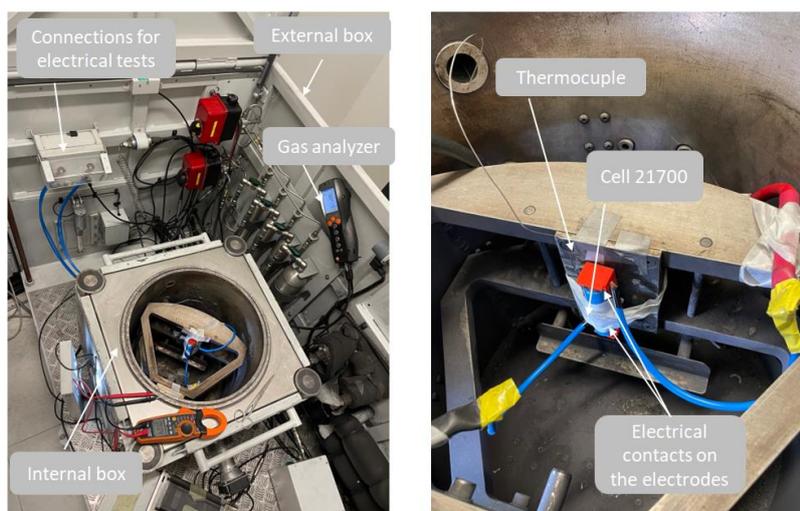


Figura 161, setup sperimentale per il test di cortocircuito esterno sulla cella.

Si dispone la cella nel case in cui i terminali sono in contatto con i cavi al fine di indurre il cortocircuito. Questi ultimi sono collegati alle morsettiere della "power electronics" su cui è presente un interruttore (riportato in figura 162) da cui è possibile chiudere il contatto ed innescare il cortocircuito.



Figura 162, interruttore per il cortocircuito esterno.

Il test è stato condotto su celle a diversi stati di carica: 30, 50, 100 % per valutare l'influenza dello stato di carica sul comportamento della cella. Si riportano i risultati della temperatura durante la sperimentazione in cui non si è innescata per alcun stato di carica la fuga termica, infatti non viene riportata l'analisi gas in quanto non si sono registrate variazioni rispetto alla base line eccetto 1% di CO₂ legato alla fusione della guaina posta nella parte superiore delle celle 21700 che viene mostrata in figura 163.

4.6.1 ANALISI DEI PROFILI DI TEMPERATURA

Durante i test di cortocircuito si è registrata la temperatura delle differenti prove, la cui propagazione termica è riscontrabile tramite le immagini degli istanti temporali delle prove a diversi SOC, riportate in figura 163, in seguito verranno discussi i valori di tali prove. Il cortocircuito esterno è stato applicato per 17 minuti e successivamente interrotto, sui grafici sarà riportata una linea "stop ESC" per indicare l'istante di interruzione.

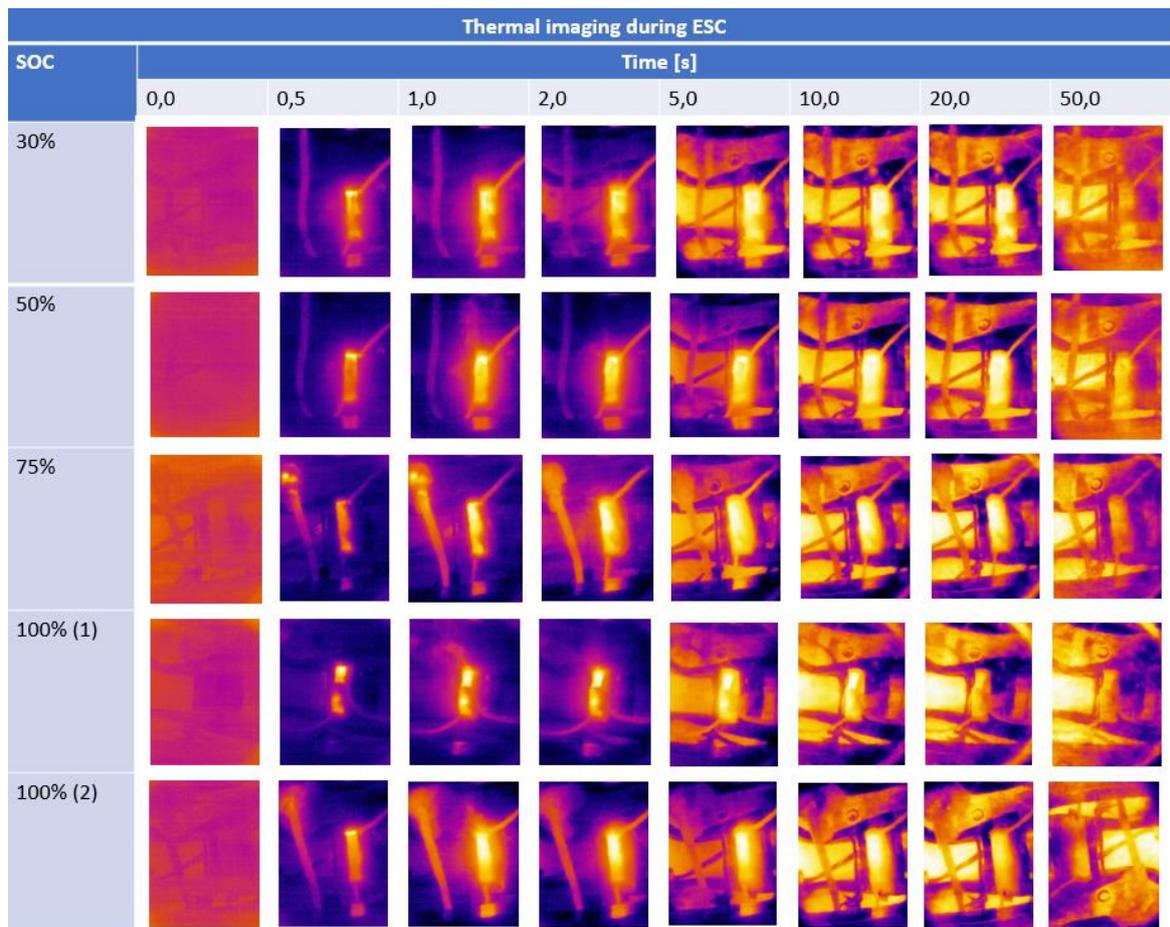


Figura 163, Immagini termografiche durante le prove di cortocircuito a diversi stati di carica delle celle.

Si riportano gli andamenti di temperatura delle celle a diversi stati di carica per valutare come il SOC possa influenzare la reazione. Si osserva un rapido picco di temperatura che nel caso della cella ad un SOC di 50% raggiunge la temperatura di 145,6°C. Gli andamenti dei profili e la rapida crescita rispecchiano lo studio di "Zeyu Chen" [470]. In tutti gli esperimenti svolti in laboratorio nonostante sia stato innescato il cortocircuito esterno e ci sia stato un rapido aumento di temperatura, non è stata innescata la fuga termica della cella, riscontrabile dai valori di temperatura. E' molto probabile che siano intervenuti i dispositivi di protezione presenti nelle celle discussi al paragrafo 3.2 che ne hanno impedito l'innescio. In uno studio di "Akos Kriston" e "Andreas Pfrang" [469] sono mostrate le immagini ai raggiX della cella da cui si possono osservare gli effetti dei dispositivi di sicurezza. Il profilo di temperatura ottenuto per celle con il 100% SOC rispecchia quanto individuato dallo studio di "R.Xiong" [548] in cui si raggiungono valori nell'intorno di 100°C. Per le prove ad

un SOC inferiore si trova riscontro nello studio di “Ruixin Yang” [472], che ha valutato la risposta a diversi stati di carica della cella, mostrando il raggiungimento di una temperatura superiore di picco per la prova ad un SOC del 20% rispetto al SOC del 80% in condizioni ambiente; fenomeno che si può osservare dai dati rilevati nelle prove sperimentali in laboratorio riportati in figura 164.

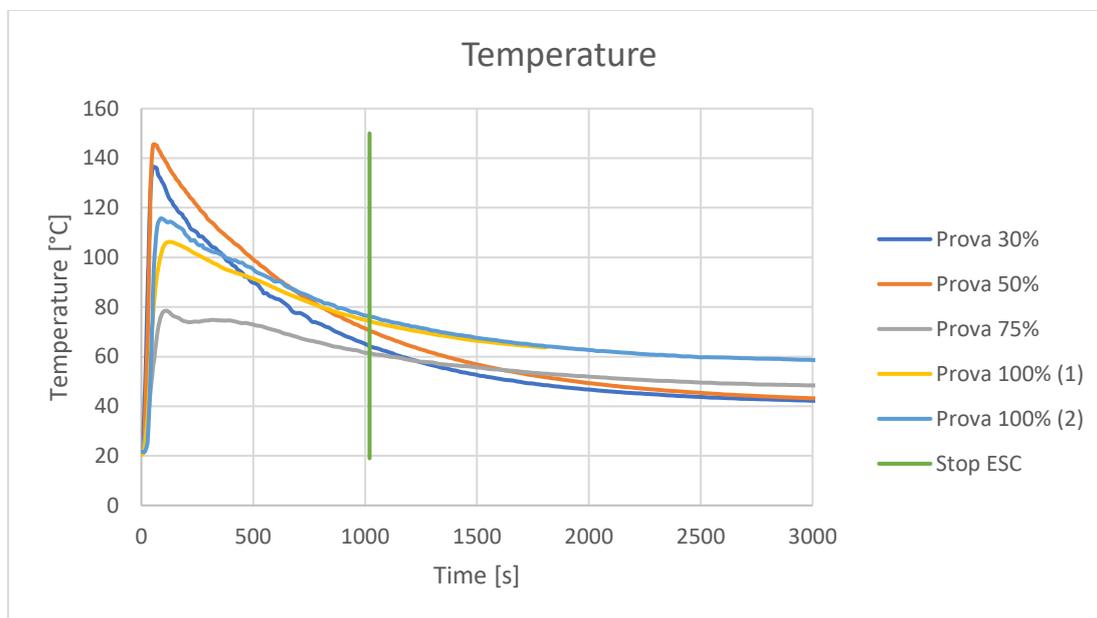


Figura 164, profili di temperatura del test ESC su celle 21700 a diversi SOC.

La crescita significativa della temperatura si può individuare nel seguente grafico in figura 165, in cui si riporta il tasso di crescita della temperatura. Si osserva come si raggiungano valori di circa 880 °C/min per la prova con SOC al 50%. I valori di picco sono raggiunti negli istanti successivi al cortocircuito, in seguito si verifica una decrescita della temperatura come si può riscontrare dal gradiente negativo.

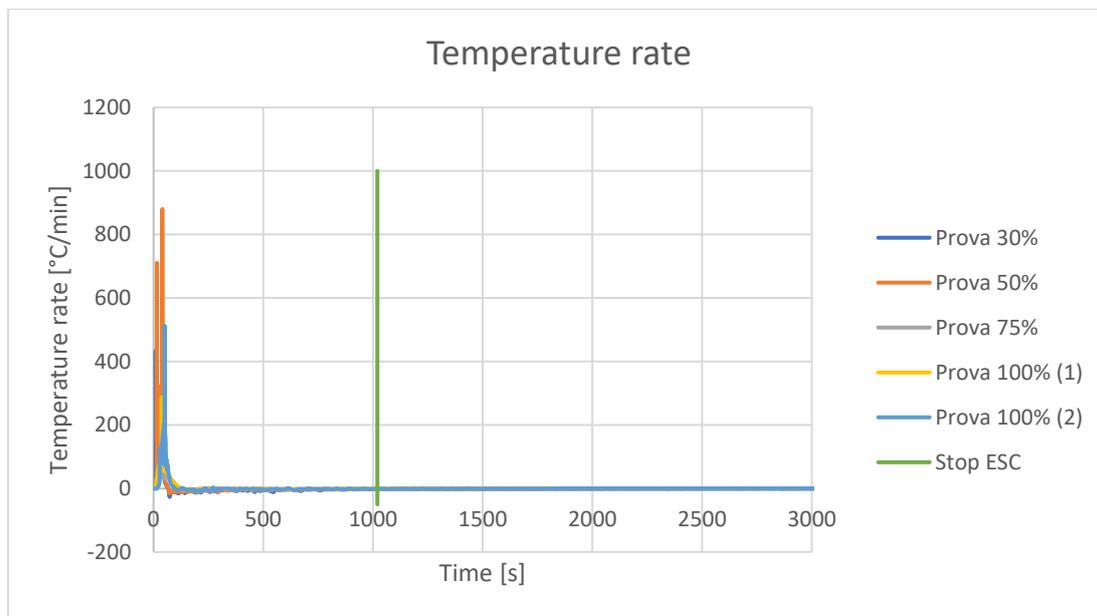


Figura 165, profili del gradiente di temperatura del ESC su celle 21700 a diversi SOC.

Si riporta in figura 166, l’ingrandimento della figura 165 per osservare il tasso di crescita della temperatura delle celle nelle fasi iniziali del cortocircuito. I valori riscontrati nel grafico corrispondono agli ordini di grandezza riportati dallo studio di “Zeyu Chen” [470].

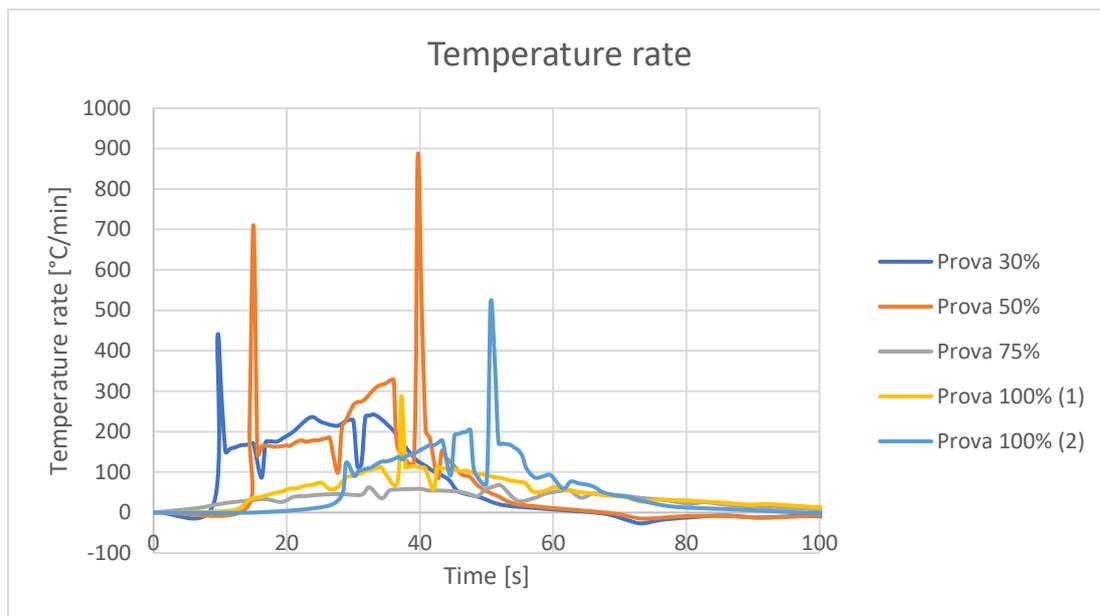


Figura 166, profili del gradiente di temperatura nelle fasi iniziali dell'ESC su celle 21700 a diversi SOC.

Si riporta il profilo di temperatura, in figura 167, durante gli istanti vicini a quello di apertura del ESC per valutare l'effetto dell'interruzione del cortocircuito sulla temperatura della cella. Dal grafico non si osservano significative variazioni del profilo di temperatura che evidenzino l'interruzione di una reazione, come si può riscontrare anche dal gradiente di temperatura riportato in figura 168, probabilmente ciò è dovuto a lunghi tempi di esecuzione del cortocircuito (17 minuti).

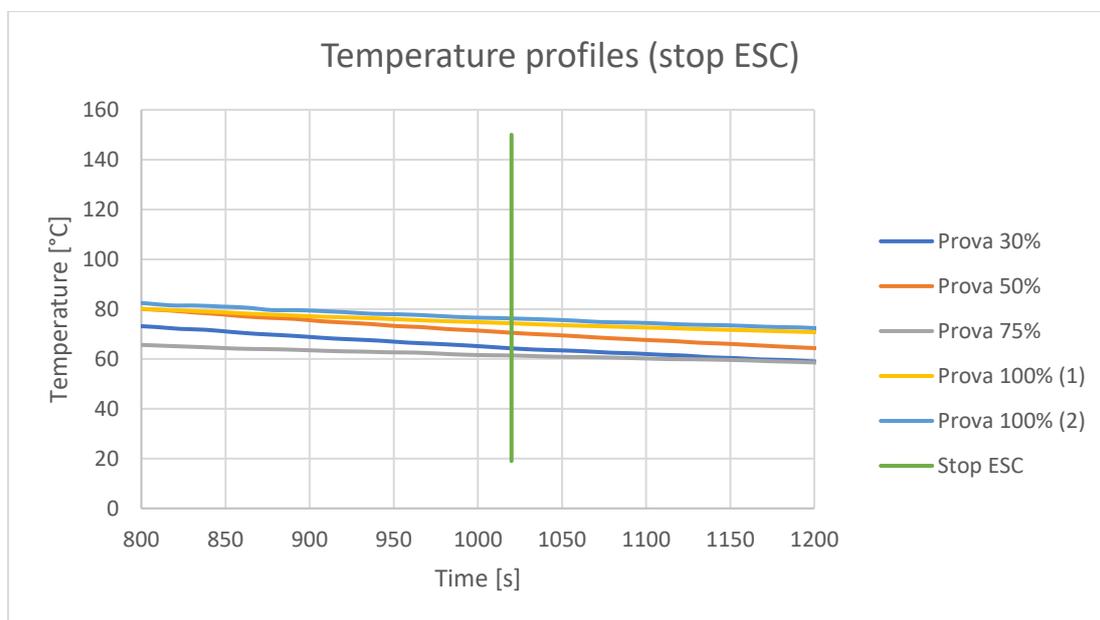


Figura 167, profili di temperatura del test ESC su celle 21700 a diversi SOC, negli istanti di interruzione del ESC

Per maggiore chiarezza viene riportato un ingrandimento del tasso di crescita in corrispondenza dell'interruzione al minuto 17 in figura 168. Tale grafico evidenzia la presenza di riduzioni di ampiezza nei profili dei gradienti di temperatura in seguito al ESC, indicando un possibile cambiamento nella reazione.

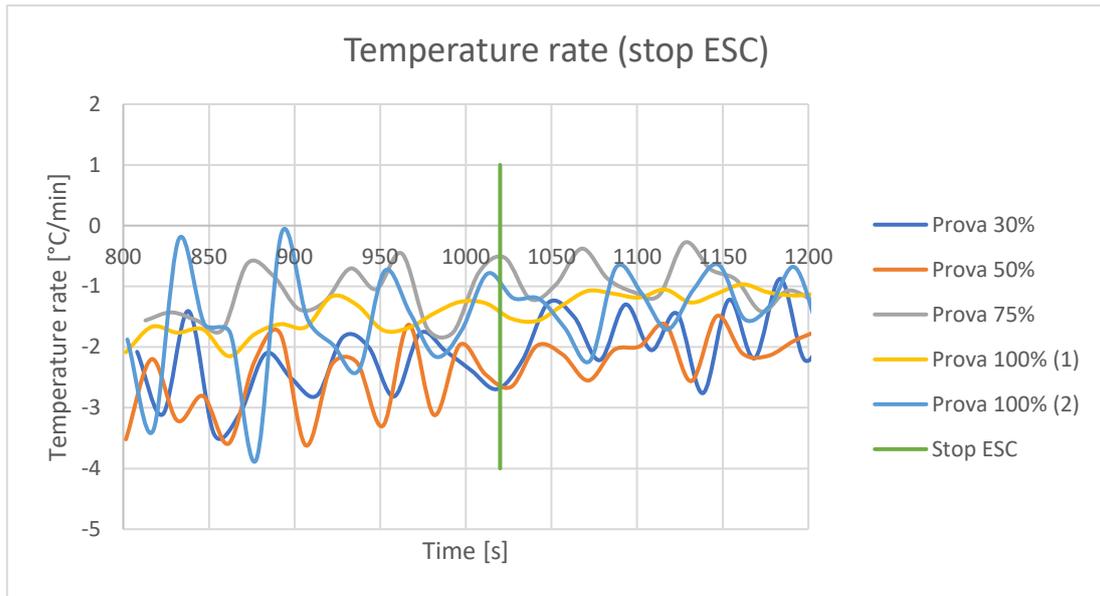


Figura 168, profili del gradiente di temperatura negli istanti di apertura dell'ESC su celle 21700 a diversi SOC.

4.6.2 ANALISI DELLE CELLE IN SEGUITO ALLA PROVA

In seguito al test il case delle celle risulta essere visivamente integro, come si può riscontrare dalla figura 169, al contrario dei test di abuso riportati nei precedenti paragrafi. Si osserva che la guaina superiore si è fusa per via delle temperature.



Figura 169, celle 21700 in seguito al test ESC.

E' stato misurata la tensione residua delle celle in seguito ai test di cui si riportano i valori nella tabella 33. I risultati sono in linea con uno studio di "Mayank Vyas" [471] e di "Ruixin Yang" [475] che mostrano la presenza di un residuo di tensione a fine esperimento.

SCO 21700	Tensione iniziale [V]	Tensione finale [mV]
30%	3,62	0,3
50%	3,77	0,2
75%	4,00	1,1
100% (1)	4,20	2,1
100% (2)	4,20	1,3

Tabella 33, valori di tensione della cella prima e dopo il test.

CONCLUSIONI

I veicoli elettrici offrono grandi opportunità di riduzione di emissioni durante il loro utilizzo rispetto ai veicoli a combustione interna. Ma è necessario un sistema di produzione energetico che abbia una bassa generazione di sostanze climalteranti, di cui ne sono un esempio Nazioni come: Francia, Svizzera e Norvegia. In queste nazioni l'utilizzo di auto elettriche ha un impatto inferiore ai 30 gCO₂ eq/km rispetto ai 210,5 gCO₂ eq/km di un veicolo benzina o 170,2 gCO₂ eq/km di uno diesel. Risulta infatti importante lavorare sia sul settore automotive che su quello della produzione di energia elettrica per ridurre le emissioni dei veicoli. Dati i risultati promettenti, nei prossimi anni, sarà previsto un aumento del numero di veicoli elettrici in circolazione e sarà dunque maggiore la probabilità di vederli coinvolti in incidente, proprio per questa ragione in questo lavoro di tesi si è approfondita la tematica.

I veicoli elettrici sono caratterizzati dalla presenza della batteria, che se danneggiata può causare incendi. Dunque essa deve essere sottoposta a prove di sicurezza per verificarne il comportamento in condizioni incidentali valutandone la temperatura, la pressione ed i gas rilasciati. Ciò è possibile tramite test di abuso che vanno a simulare le tre tipologie di impatto: meccanico, termico ed elettrico, che la batteria può subire. In laboratorio sono quindi state realizzate prove sperimentali per analizzare le reazioni delle batterie sottoposte a queste categorie di sollecitazioni. L'impatto meccanico è stato valutato tramite prove di penetrazione della cella a diverse temperature ambientali nell'intervallo tra i 15°C ed i 70°C da cui si è identificato un profilo di temperatura con una rapida crescita in pochi secondi successivi alla penetrazione raggiungendo temperature massime di fuga termica tra i 600°C ed i 750°C per poi iniziare una lenta decrescita. Con la stessa tipologia di prova sono stati valutati gli effetti di esplosioni multiple di celle su un campione di cemento, individuando come alla terza esplosione sullo stesso campione di cemento, questo abbia perso le proprietà strutturali sgretolandosi in uno spigolo. L'impatto termico è stato verificato tramite la prova di surriscaldamento da cui è stato possibile osservare l'intervento della valvola di sicurezza a 133°C. In questa prova si è raggiunta una temperatura massima di fuga termica di 1302,9°C dato che la termocoppia è stata investita dalla fiamma della reazione. Si è osservato l'impatto elettrico tramite la prova di cortocircuito esterno in cui non si è innescata la fuga termica per tutte le prove a differenti stati di carica della cella, sono infatti state raggiunte temperature massime comprese tra gli 80°C ed i 145°C seguite da una lenta diminuzione. E' infine stata valutata l'influenza dello stato di salute della cella sulla fuga termica da cui si sono mostrati una riduzione della temperatura di picco e pressione per SOH più bassi. Durante gli incidenti le batterie possono rilasciare sostanze tossiche pericolose per la salute degli occupanti di un veicolo elettrico e delle persone che lo circondano. Si è voluto approfondire questo aspetto nelle prove effettuate tramite una gas analisi da cui sono state riscontrate le concentrazioni di ossigeno, anidride carbonica ed i ppm (v) di monossido di carbonio e monossido di azoto. Genericamente si osserva una riduzione della concentrazione di ossigeno, fino ad un minimo di circa 15%, ed un aumento di anidride carbonica, fino ad un massimo del 5%, negli istanti successivi alla fuga termica delle celle i cui valori rispecchiano la reazione di combustione. Successivamente si ristabiliscono le concentrazioni delle due sostanze ai valori iniziali in lunghi lassi di tempo. Negli istanti successivi alla fuga termica si registrano anche aumenti dei valori di ppm (v) di CO e NO. Il monitoraggio di questi parametri tramite sensori può aiutare ad individuare se è in corso una fuga termica di una cella, ad esempio in un pacco batteria, che non è stata rilevata dal BMS così fornendo un sistema aggiuntivo di sicurezza.

Dati i risultati dei test svolti e l'elevata reattività riscontrata dalle celle durante un abuso, bisogna individuare celle più sicure. Gli scienziati stanno infatti studiando nuove tecnologie che possano risolvere i problemi che affliggono le batterie. Ne sono un esempio le "battery blade" che sono caratterizzate da un formato diverso rispetto alle tradizionali celle prismatiche, ciò permette un migliore scambio termico. Inoltre sono composte dalla chimica LFP che ha una reazione di fuga termica più contenuta rispetto alle NMC o LCO. Si stanno anche approfondendo le ricerche sulle batterie allo stato solido, che prevedono l'eliminazione dell'elettrolita liquido, che causa problemi di stabilità termica nelle attuali batterie litio ione.

In conclusione questa tesi ha approfondito gli aspetti di sicurezza delle batterie con particolare focalizzazione sui veicoli elettrici, sottolineando: peculiarità, rischi, sistemi di sicurezza presenti, incidenti e prove sperimentali atte a simulare le tre categorie di impatti che la batteria può subire. Si spera che questo lavoro di ricerca e test in laboratorio possa servire come base per ulteriori approfondimenti e che possa contribuire nello sviluppo di nuove tecnologie per migliorare la sicurezza delle batterie ed accelerare la transizione energetica per uno futuro più sostenibile.

A.1 CALCOLO DELLE EMISSIONI PER I VEICOLI

Per il calcolo adeguato delle emissioni associate ai veicoli elettrici EV cioè quelli dotati della possibilità di ricarica esterna, in cui rientrano: BEV (completamente elettrici), FCV (a celle di combustibile, usano l'idrogeno) e PHEV (dotati di due motori uno elettrico ed uno termico, il veicolo può essere ricaricato). Il calcolo delle emissioni è dato dal parametro unità di energia riportato in tabella 1 moltiplicato per il parametro unità di gas serra di cui si è discusso al capitolo 1. Si riporta la formulazione per il calcolo.

$$Emissioni\ al\ km = \left[\frac{kWh}{Km} \right] * \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$$

Si applica il calcolo alle varie tipologie di veicolo riportando i valori di emissioni in base alla nazione in cui venga ricaricato.

A.1.1 VEICOLI BEV

$$Unità\ di\ energia\ BEV = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right]$$

Emissione nelle varie nazioni:

- Polonia: $E_{BEV\ Polonia} = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 805 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 225,4 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Grecia: $E_{BEV\ Grecia} = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 780 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 218,4 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Germania: $E_{BEV\ Germania} = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 442 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 118,16 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Italia: $E_{BEV\ Italia} = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 356 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 99,68 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Francia: $E_{BEV\ Francia} = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 98 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 27,44 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Svizzera: $E_{BEV\ Italia} = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 78 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 21,84 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Norvegia: $E_{BEV\ Norvegia} = 0,28 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 31 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 8,68 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$

A.1.2 VEICOLI FCV

$$Unità\ di\ energia\ FCV = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right]$$

Emissione nelle varie nazioni:

- Polonia: $E_{FCV\ Polonia} = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 805 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 700,35 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Grecia: $E_{FCV\ Grecia} = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 780 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 678,6 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Germania: $E_{FCV\ Germania} = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 442 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 384,54 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Italia: $E_{FCV\ Italia} = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 356 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 309,72 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Francia: $E_{FCV\ Francia} = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 98 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 85,26 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Svizzera: $E_{FCV\ Italia} = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 78 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 67,86 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$
- Norvegia: $E_{FCV\ Norvegia} = 0,87 \left[\frac{kWh}{Km} \right] * 31 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{kWh} \right] = 26,97 \left[\frac{gCO_2\ equivalenti}{Km} \right]$

A.1.3 VEICOLI PHEV

Unità di energia PHEV = $0,42 \left[\frac{kWh}{Km} \right]$; $E_{diesel} = 170,2 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$; $E_{benzina} = 210,5 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$

Per il calcolo delle emissioni si considera un funzionamento del 50% con la motorizzazione a combustione ed un 50% elettrica.

Caso PHEV diesel:

- Polonia: $E_{PHEV diesel} Polandia = E_{BEV} Polandia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{diesel} * 0,5 = 197,8 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Grecia: $E_{PHEV diesel} Grecia = E_{BEV} Grecia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{diesel} * 0,5 = 194,3 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Germania: $E_{PHEV diesel} Germania = E_{BEV} Germania \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{diesel} * 0,5 = 144,18 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Italia: $E_{PHEV diesel} Italia = E_{BEV} Italia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{diesel} * 0,5 = 134,94 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Francia: $E_{PHEV diesel} Francia = E_{BEV} Francia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{diesel} * 0,5 = 98,82 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Svizzera: $E_{PHEV diesel} Svizzera = E_{BEV} Svizzera \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{diesel} * 0,5 = 96,02 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Norvegia: $E_{PHEV diesel} Norvegia = E_{BEV} Norvegia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{diesel} * 0,5 = 89,44 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$

Caso PHEV benzina.

- Polonia: $E_{PHEV benzina} Polandia = E_{BEV} Polandia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{benzina} * 0,5 = 217,95 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Grecia: $E_{PHEV benzina} Grecia = E_{BEV} Grecia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{benzina} * 0,5 = 214,45 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Germania: $E_{PHEV benzina} Germania = E_{BEV} Germania \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{benzina} * 0,5 = 164,33 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Italia: $E_{PHEV benzina} Italia = E_{BEV} Italia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{benzina} * 0,5 = 155,09 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$
- Francia: $E_{PHEV benzina} Francia = E_{BEV} Francia \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{benzina} * 0,5 = 118,97 \left[\frac{g_{CO_2 equivalenti}}{Km} \right]$

- Svizzera: $E_{PHEV\ benzina\ svizzera} = E_{BEV\ svizzera} \left[\frac{g_{CO_2\ equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{benzina} * 0,5 = 116,17 \left[\frac{g_{CO_2\ equivalenti}}{Km} \right]$
- Norvegia: $E_{PHEV\ benzina\ norvegia} = E_{BEV\ norvegia} \left[\frac{g_{CO_2\ equivalenti}}{Km} \right] * 0,5 + E_{benzina} * 0,5 = 109,59 \left[\frac{g_{CO_2\ equivalenti}}{Km} \right]$

BIBLIOGRAFIA

- [1] «Le soluzioni dell'UE per contrastare i cambiamenti climatici | Tematiche | Parlamento europeo». Consultato: 17 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.europarl.europa.eu/topics/it/article/20180703STO07129/le-soluzioni-dell-ue-per-contrastare-i-cambiamenti-climatici>
- [2] *COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE EUROPEAN COUNCIL, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS The European Green Deal*. 2019. Consultato: 17 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2019%3A640%3AFIN>
- [3] «CO2 emissions performance of new passenger cars in Europe | European Environment Agency's home page». Consultato: 17 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/co2-performance-of-new-passenger>
- [4] Pietro Gabriele, E. G. S. M. *Dispense corso Gestione dei sistemi energetici del Professor Salvatore Mancò, Politecnico di Torino*.
- [5] R. Smit, J. Whitehead, e S. Washington, «Where are we heading with electric vehicles», *Air Qual. Clim. Change*, set. 2018, Consultato: 17 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.semanticscholar.org/paper/Where-are-we-heading-with-electric-vehicles-Smit-Whitehead/1dd7471aba1e57c7b113baba32346327ae03f46f>
- [6] N. Scarlat, M. Prussi, e M. Padella, «Quantification of the carbon intensity of electricity produced and used in Europe», *Appl. Energy*, vol. 305, p. 117901, gen. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.117901.
- [7] R. O'Driscoll, M. E. J. Stettler, N. Molden, T. Oxley, e H. M. ApSimon, «Real world CO2 and NOx emissions from 149 Euro 5 and 6 diesel, gasoline and hybrid passenger cars», *Sci. Total Environ.*, vol. 621, pp. 282–290, apr. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.271.
- [8] P. Plötz, «Mileage electrification potential of different electric vehicles in Germany».
- [9] A. Stephan *et al.*, «Alternative Battery Technologies Roadmap 2030+», 2023, Consultato: 17 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://publica.fraunhofer.de/handle/publica/451421>
- [10] «Fraunhofer ISI, “MMM – MetaMarktMonitoring LIB.” 2023.»
- [11] R. Bisschop, O. Willstrand, F. Amon, e M. Rosengren, *Fire Safety of Lithium-Ion Batteries in Road Vehicles*. 2019. doi: 10.13140/RG.2.2.18738.15049.
- [12] B. Liu *et al.*, «Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: A review», *Energy Storage Mater.*, vol. 24, pp. 85–112, gen. 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.06.036.
- [13] «J. Xu, B. Liu, X. Wang, D. Hu, Computational model of 18650 lithium-ion battery with coupled strain rate and SOC».
- [14] «J. Xu, L. Wang, J. Guan, S. Yin, Coupled effect of strain rate and solvent on dynamic mechanical behaviors of separators».

- [15] «L. Wang, S. Yin, C. Zhang, Y. Huan, J. Xu, Mechanical characterization and modeling for anodes and cathodes in lithium ion batteries, *J. Power Sources* 392 (2018) 265–273.»
- [16] «R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, A review of advanced and practical lithium battery materials, *J.*»
- [17] «J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367.»
- [18] «J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mat.* 22 (2010) 587–603.»
- [19] «G.E. Blomgren, The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A5019– A5025.»
- [20] «G. Zubi, R. Dufo-Lopez, M. Carvalho, G. Pasaoglu, The lithium-ion battery: state of the art and future perspectives, *Renew.*»
- [21] «A. Opitz, P. Badami, L. Shen, K. Vignarooban, A.M. Kannan, Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive?»
- [22] «T. Horiba, Lithium-ion battery systems, *Proc. IEEE* 102 (2014) 939–950.»
- [23] «M.S. Balogun, Y. Luo, W.T. Qiu, P. Liu, Y.X. Tong, A review of carbon materials and their composites with alloy metals for.»
- [24] «Q. Li, W. Li, Q. Feng, P. Wang, M. Mao, J. Liu, L. Zhou, H. Wang, H. Yao, Thickness-dependent fracture of amorphous carbon.»
- [25] «X.H. Liu, J. Zhang, W.P. Si, L.X. Xi, S. Oswald, C.L. Yan, O.G. Schmidt, High-rate amorphous SnO₂ nanomembrane anodes.»
- [26] «B.D. Polat, O. Keles, Functionally graded Si based thin films as negative electrodes for next generation lithium ion.»
- [27] «R. Kuruba, M.K. Datta, K. Damodaran, P.H. Jampani, B. Gattu, P.P. Patel, P.M. Shanthi, S. Damle, P.N. Kumta, Guar gum.»
- [28] «E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in.»
- [29] «S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Surface film formation on a graphite negative electrode in.»
- [30] «L. Xing, W. Li, C. Wang, F. Gu, M. Xu, C. Tan, J. Yi, Theoretical investigations on oxidative stability of solvents and oxidative.»
- [31] «S.E. Sloop, J.K. Pugh, S. Wang, J. Kerr, K. Kinoshita, Chemical reactivity of PF₅ and LiPF₆ in ethylene carbonate/dimethyl.»
- [32] «K.H. Young, S.L. Bullock, D.M. Melvin, C.L. Spruill, Ethyl acetate as a substitute for diethyl ether in the formalin-ether.»
- [33] «K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303– 4417.»
- [34] «P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 155 (2006)».
- [35] «T. Ishihara, S. Miyaoka, K. Kono, D.J. Crowther, P. Brant, K. Yamada, in: *Google Patents*, 2017.»
- [36] «R. Butin, J. Keller, J. Harding, in: *Google Patents*, 1974.»
- [37] «S. Zhang, K. Xu, T. Jow, An inorganic composite membrane as the separator of Li-ion batteries, *J. Power Sources* 140 (2005)».
- [38] «S.S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources* 164 (2007) 351– 364.»
- [39] «F. Freschi, M. Mitolo and R. Tommasini, “Electrical Safety of Plug-In Electric Vehicles,” *IEEE Industry Applications*».

- [40] «G. Trattnig and W. Leitgeb, “Chapter 2: Battery Modelling for Crash Safety Simulation,” in Automotive Battery Technology».
- [41] «D. Sturk and L. Hoffman, “e-fordons Potentiella Riskfaktorer vid Trafikskadehändelse - En rapport baserad på e-fordons».
- [42] «Y. Xia, T. Wierzbicki, E. Sahraei and X. Zhang, “Damage of Cells and Battery Packs due to Ground Impact,” Journal of Power».
- [43] «B. Delobel, I. Jimenez Gordon and L. Leveau, “ZOE Battery Durability, Field Experience and Future Vision,” Renault Battery».
- [44] «Green Car Congress, “Driving the VW e-Golf: strategy, assembly in Wolfsburg, Braunschweig battery plant,” 21 July 2014».
- [45] «J. Cobb, “2016 Volt powertrain completely updated,” GM-Volt, 29 October 2014».
- [46] «Automobilissimo, “Dati tecnici Kia Niro HEV 1.6 GDi Energy 2017,” 9 April 2017». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y82hzpba>
- [47] «R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke and M. Winter, “Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries,” Nature Energy, vol. 3, pp. 267-278, 2018».
- [48] «BMW, “Discover the BMW i3,” InsideEVs, 11 November 2016». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9k26o2s>
- [49] «J. Meise, “Dual-Motor P85D Is the More Well-Endowed Model S We All Wanted,” 10 October 2014». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yb45ylqn>
- [50] «M. Anderman, “Assessing the Future of Hybrid and Electric Vehicles: The xEV Industry Insider Report,” Advanced Automotive Batteries».
- [51] «M. Goldmann, “Volvo XC60 T8 Twin Engine (laddhybrid),” Gröna Bilister, February 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y84uwgkd>
- [52] «L. A. Hammond, “Volvo Keeps Options Open for Battery, Plans 3-Cyl,” 8 June 2017». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yatbptzy>
- [53] «Volkswagen, “Battery Technology,” 17 September 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ybpdmngp>
- [54] «P. Lima, “Volkswagen’s strategy for batteries,” 13 September 2016». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ycbpwkcb>
- [55] «KIA, “Niro - Niro PHEV,” 2017». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y96q3xd2>
- [56] «LG Chem, “Automotive Battery,”». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ycv5aux3>
- [57] «GM, “2016 Chevrolet Volt Battery System,”». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ybhjlgwd>
- [58] «N. Elbilforening, “flickr,” Norsk Elbilforening, 8 April 2013». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yc3dnrb2>
- [59] «H. t. d. a. N. L. b. p. (. a. a. lift), “Jay’s Technical Talk,” 4 April 2015». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y7eef3e>
- [60] «Tesla, “Electric Powertrain,”». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/h2k7xzj>
- [61] «J. Meijer, “Some pictures of the battery,” 2 February 2016». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9wj72yr>
- [62] «T. Moloughney, “Does A BMW i3 Battery Upgrade On An Older Model Make Sense?,” Inside EVs, 14 May 2016». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9bq3aoe>
- [63] «Moditech Rescue Solutions BV, “Award for M.A.N. autonomous trucks,” 2018».
- [64] «M. Wisch, J. Ott, R. Thomson, Y. Léost, M. Abert and J. Yao, “Recommendations and Guidelines for Battery Crash Safety».
- [65] «Electric Vehicle News, “LG Chems signs battery deal with Volkswagen,” 19 August 2014». [Online]. Disponibile su: <http://www.electric-vehiclenews.com/2014/08/lg-chem-signs-battery-deal-with.htm>

- [66] «Chevrolet Volt». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ha59tlo>.
- [67] «R. Russel, “GM’s Voltec comes up a winner,” The Globe and Mail, 24 February 2012». [Online]. Disponibile su: <https://www.theglobeandmail.com/globe-drive/news/gms-voltec-comes-up-a-winner/article548874/>
- [68] «Inside EVs, “Plug-In Volvo XC60 T8 Enters U.S. Next Month with 10.4 kWh Battery,” 11 August 2017». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yawulhqj>
- [69] «HybridCars, “Mitsubishi Outlander PHEV Could be here by March 2018,” 12 December 2017». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y7zf3w88>
- [70] «J. Cobb, “Spark EV versus Volt Battery,” GM-Volt, 2 August 2013,». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y8ne4jfe>
- [71] «J. Ayre, “How Do The Chevy Bolt & Chevy Spark EV Battery Packs Compare To One Another?,” CleanTechnica, 3». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yx9rf5fa>
- [72] «M. Carter, “The Electric Mitsubishi Colt | Part Two,” Carpages, 13 May 2005». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ydyt4j3s>
- [73] «Inside EVs, “Volkswagen Passat GTE Launches in Europe,” 14 July 2015». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9ryy46b>
- [74] «bydauto, “BYD Fe Battery,” YouTube, 6 May 2013». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y8psuqpd>
- [75] «H. Kesteloo, “A new large fleet of 25 fully electric Volvo 7900 buses is going into operation in Norway,” Electrek, 27». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9rp3exd>
- [76] «VDL Bus and Coach, “Corporate Presentation,” 2016». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y7h5u97g>
- [77] «Solaris Bus and Coach, “Electric Buses: Everything is Changing,»». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yc2gs9l3>
- [78] «Optare, “Solo and Versa EV - All Electric Citybus Vehicles,” 2014». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9ar7hqr>
- [79] «Proterra, “Powering Heavy-Duty Vehicles with Highest Performing Batteries”». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yb6blrab>
- [80] «Green Car Congress, “CEC awards Proterra \$3M toward electric bus manufacturing plant; Foothill Transit orders 13 more buses,” 9 April 2015». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ycmfb4kd>
- [81] ««Proterra, “The Proterra Catalyst® 40-Foot Transit Vehicle,»». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yd658avo>
- [82] «Volvo Buses, “Volvo 7900 Electric - Go Where People Want to Go,»». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9dghndw>
- [83] «D. A. Closing, “Volvo 7900 Electric,” Land Transport Guru - Singapore Transport Information at a glance!, 11 January 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y74skux2>
- [84] «Sierszynski, M., Pikula, M., Fuc, P., Liewski, P., Siedlecki, M. and Galant, M., “Overview of Solutions for Lithium-Ion Batteries Used in Electric Vehicles,” International Journal of Energy and Environment, vol. 10, no , pp. 105-111, 2016». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ydfgqb9y>
- [85] «Akasol, “High Performance Battery Systems for Buses,»». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y9xd5j85>
- [86] «Durapower, “Durapower Lithium-LFP Cell Technology,»». [Online]. Disponibile su: <http://www.durapowerbattery.com/technology/durapower-lithium-lfp-cell-technology/>
- [87] «Scania, “Versatile hybrid trucks for urban applications,” Scania, 3 September 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ya8z3put>
- [88] «M. Kane, “DAF Reveals Three Plug-In Electric Trucks at IAA,” Inside EVs, 30 September 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yaxesmhw>

- [89] «Volvo AB, “Premiere for Volvo Trucks’ First All-Electric Truck,” 12 April 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yxobfuv>
- [90] «Volvo AB, “Volvo Trucks Presents its Second Electric truck Model in Three Weeks,” Inside EVs, 8 May 2018».
- [91] «Truckinginfo, “Mack Plans for Urban Refuse Truck in NYC by 2019,” 24 April 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/ya3c26wq>
- [92] «Volvo Trucks, “This is Vera – a vehicle like no other seen from us before». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y73tme2e>
- [93] «Forbes, “New Volvo Trucks Autonomous Semi Is A Cabless Tractor Pod». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/y97c3o4w>
- [94] «E. Wynder, “Battery Maker Delivers Trailer Power to Trucking Industry,” Grand Rapids Business Journal, 11 May 2018». [Online]. Disponibile su: <https://tinyurl.com/yba2rqe7>
- [95] «Tesla Semi battery layout information - Anno 2023». [Online]. Disponibile su: <https://www.teslarati.com/tesla-semi-1000v-battery-pack-first-look-photo/>
- [96] «V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kriston, N. Omar, P. Van den Bossche, L. Boon-Brett, A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1427–1452». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.195>
- [97] «Lisbona, D.; Snee, T. A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries. *Process Saf. Environ. Prot.* 2011, 89, 434–442.»
- [98] «J. Lamb, C.J. Orendorff, Evaluation of mechanical abuse techniques in lithium ion batteries, *J. Power Sources* 247 (2014) 189–196».
- [99] «Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J Power Sources* 2003;113:81–100.»
- [100] «UN/ECE Regulation No. 100.02. Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to specific requirements for the electric power train; 2013.»
- [101] «UL 2580. Batteries for use in electric vehicles; 2013.»
- [102] «Ashtiani CN. Analysis of battery safety and hazards’ risk mitigation. 19th ed. Washington, DC; 2008, p. 1–11.»
- [103] «Doughty DH, Crafts CC. SAND 2005–3123: freeDomCAR electrical energy storage systems abuse test manual for electric and hybrid electric vehicle applications; 2005.»
- [104] «SAE J2464. Electric and hybrid electric vehicle rechargeable energy storage system (RESS) safety and abuse testing; 2009.»
- [105] «ISO 12405-1. Electrically propelled road vehicles– test specification for lithium ion traction battery packs and systems Part 1: high-power applications; 2011.»
- [106] «ISO 12405-2. Electrically propelled road vehicles– test specification for lithium ion traction battery packs and systems Part 2: high-energy applications; 2012.»
- [107] «ISO 12405-3. Electrically propelled road vehicles– test specification for lithium ion traction battery packs and systems Part 3: Safety performance requirements; 2014.»
- [108] «IEC 62660-2. Rechargeable cells standards publication secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles Part 2: reliability and abuse testing; 2011.»
- [109] «IEC 62660-3. Rechargeable cells standards publication secondary lithiumion cells for the propulsion of electric road vehicles Part 3: safety requirements of cells and modules; 2016.»
- [110] «Unkelhaeuser T, Smallwood D. SAND99-0497-USABC: United States advanced battery consortium electrochemical storage system abuse test procedure manual; 1999.»
- [111] «KMVSS Article18-3. Traction battery; 2009.»
- [112] «AIS-048. Battery operated vehicles– safety requirements of traction batteries; 2009.»

- [113] «QC/T 743. Lithium-ion batteries for electric vehicles Chinese voluntary standards for automobiles; 2006.»
- [114] «SAE J2929. Safety standards for electric and hybrid vehicle propulsion battery systems utilizing lithium-based rechargeable cells; 2013.»
- [115] «UN 38.3; Recommendations on the transport of dangerous goods manual of test and criteria, 6th revised edition; 2015.»
- [116] «UL 1642. UL standard for safety for lithium batteries; 2007.»
- [117] «Conte FV, Gollob P, Lacher H. Safety in the battery design: the short circuit. *World Electr Veh J* 2009;3».
- [118] «Mendoza-Hernandez OS, Ishikawa H, Nishikawa Y, Maruyama Y, Umeda M. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. *J Power Sources* 2015;280:499–504.»
- [119] «Lecocq A, Bertana M, Truchot B, Marlair G (2012) Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle. In: International conference on fires in vehicles—FIVE 2012. Chicago, United States, pp 183–1».
- [120] «Andersson P, Blomqvist P, Lorén A, Larsson F. Investigation of fire emissions from Li-ion batteries. SP technical research institute of Sweden; 2013.»
- [121] «Sturk D, Hoffmann L, AT A. Fire tests on e-vehicle battery cells and packs. *Traffic Inj Prev* 2015;16:159–64.»
- [122] H. A. Gabbar, A. M. Othman, e M. R. Abdussami, «Review of Battery Management Systems (BMS) Development and Industrial Standards», *Technologies*, vol. 9, fasc. 2, Art. fasc. 2, giu. 2021, doi: 10.3390/technologies9020028.
- [123] «Kim, H.; Shin, K.G. DESA: Dependable, Efficient, Scalable Architecture for Management of Large-Scale Batteries. *IEEE Trans. Ind. Inform.* 2011, 8, 406–417».
- [124] «Xiong, R.; Ma, S.; Li, H.; Sun, F.; Li, J. Toward a Safer Battery Management System: A Critical Review on Diagnosis and Prognosis of Battery Short Circuit. *iScience* 2020, 23, 101010».
- [125] «Green, J.M.; Hartman, B.; Glowacki, P.F. A System-based View of the Standards and Certification Landscape for Electric Vehicles. *World Electr. Veh. J.* 2016, 8, 564».
- [126] «Fleischer, C.; Sauer, D.U.; Barreras, J.V.; Schaltz, E.; Christensen, A.E. Development of software and strategies for Battery Management System testing on HIL simulator.,» in In Proceedings of the 2016 Eleventh International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER), Monte Carlo, Monaco, 6–8 April 2016; p. 12..»
- [127] «Lu, L.; Han, X.; Li, J.; Hua, J.; Ouyang, M. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *J. Power Sources* 2013, 226, 272–288».
- [128] «Sun, S.; Liang, B.; Dong, M.; Taylor, J.A. Phase Balancing Using Energy Storage in Power Grids under Uncertainty. *IEEE Trans. Power Syst.* 2015, 31, 3891–3903».
- [129] «Noden, A. Can a Lithium-Ion Battery Fire Be Put Out on A Vessel? Government Europa, 13 June 2018». [Online]. Disponibile su: <https://www.governmenteuropa.eu/lithium-ion-battery-fire-vessel/88384/>
- [130] «X. Feng et al., “Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review,” *Energy Storage Mater.*, vol. 10, pp. 246–267, Jan. 2018.»
- [131] «Q. Wang et al., “Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 210–224, Jun. 2012.»
- [132] W. Gao, X. Li, M. Ma, Y. Fu, J. Jiang, e C. Mi, «Case Study of an Electric Vehicle Battery Thermal Runaway and Online Internal Short-Circuit Detection», *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 36, fasc. 3, pp. 2452–2455, mar. 2021, doi: 10.1109/TPEL.2020.3013191.

- [133] «X. Zhu et al., “Internal short circuit and failure mechanisms of lithium-ion pouch cells under mechanical indentation abuse conditions: An experimental study,” *J. Power Sources*, vol. 455, Apr. 2020, Art. no. 227939.»
- [134] «T. D. Hatchard, S. Trussler, and J. R. Dahn, “Building a «smart nail» for penetration tests on Li-ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 821–823, Feb. 2014.»
- [135] «G.-H. Kim, A. Pesaran, and R. Spotnitz, “A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 170, no. 2, pp. 476–489, Jul. 2007.»
- [136] «P. T. Coman, E. C. Darcy, C. T. Veje, and R. E. White, “Numerical analysis of heat propagation in a battery pack using a novel technology for triggering thermal runaway,” *Appl. Energy*, vol. 203, pp. 189–200, Oct. 2017.»
- [137] «B. Xia, Y. Shang, T. Nguyen, and C. Mi, “A correlation based fault detection method for short circuits in battery packs,” *J. Power Sources*, vol. 337, pp. 1–10, Jan. 2017.»
- [138] «X. Feng, C. Weng, M. Ouyang, and J. Sun, “Online internal short circuit detection for a large format lithium ion battery,” *Appl. Energy*, vol. 161, pp. 168–180, Jan. 2016.»
- [139] «Challenges for sustainable lithium supply: A critical review - ScienceDirect». Consultato: 17 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652621011732?via%3Dihub>
- [140] «Mining.com, 2020. Global lithium demand expected to double by 2024». [Online]. Disponibile su: <https://www.mining.com/global-lithium-demand-expected-to-double-by-2024/#:%7E:text=Lithium%20demand%2C%20the%20mining%20analyst,in%202020%20to%20410.5%20GWh>
- [141] «Statista, 2020. Lithium mine production worldwide from 2010 to 2019». [Online]. Disponibile su: <https://www.statista.com/statistics/606684/world-production-of-lithium/>
- [142] «USGS, 2019. Mineral Commodity Summaries 2020 (Lithium).» [Online]. Disponibile su: [http://refhub.elsevier.com/S0959-6526\(21\)01173-2/sref129](http://refhub.elsevier.com/S0959-6526(21)01173-2/sref129)
- [143] «Brandt, K., 1994. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* 69, 173e183.»
- [144] «Linden, D., Reddy, T.B., 2002. Handbook of Batteries. McGraw-Hill.» [Online]. Disponibile su: [http://refhub.elsevier.com/S0959-6526\(21\)01173-2/sref72](http://refhub.elsevier.com/S0959-6526(21)01173-2/sref72)
- [145] B. Scrosati, «History of lithium batteries», *J. Solid State Electrochem.*, vol. 15, fasc. 7, pp. 1623–1630, lug. 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [146] «Lebedeva, N., Di Persio, F., Lois, B.B., 2016. Lithium Ion Battery Value Chain and Related Opportunities for Europe. European Commission, Petten.»
- [147] «European Commission, 2019b. Commission Staff Working Document on the Evaluation of the Directive 2006/66/EC on Batteries and Accumulators and Waste Batteries and Accumulators and Repealing Directive 91/157/EEC. Brussels.»
- [148] «European Commission, 2019c. Report from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee, the Committee of the Regions and the European Investment Bank on the Implementation of the Strategic Action Plan on Batteries: Building a Strat.»
- [149] «Huo, H., Xing, Y., Pecht, M., Züger, B.J., Khare, N., Vezzini, A., 2017. Safety requirements for transportation of lithium batteries Haibo. *Energies* 10». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/en10060793>
- [150] «Sonoc, A., Jeswiet, J., Kie, V., 2015. Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries. *Procedia CIRP* 29, 752-757.» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.02.039>
- [151] «Fastmarkets, 2020. Fastmarkets lithium price». [Online]. Disponibile su: <https://www.fastmarkets.com/commodities/industrial-minerals/lithium-price-spotlight>

- [152] «Metalary, 2020. Metalary lithium price». [Online]. Disponibile su: <https://www.metalary.com/lithium-price/>
- [153] «Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., Dyer, L., 2019. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: a review. *Miner. Eng.* 131, 170e184». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- [154] «TrendEconomy, 2019. World merchandise exports and imports by commodity (lithium carbonate)». [Online]. Disponibile su: https://trendeconomy.com/data/commodity_h2?commodity=283691
- [155] «Chen, G., Kong, R., Wang, Y., 2020. Research on the evolution of lithium trade communities based on the complex network. *Physica A* 540, 123002.» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.123002>
- [156] «Resource Trade Earth.com, 2020. Resource Trade Earth (Lithium Carbonate)». [Online]. Disponibile su: <https://resourcetrade.earth/data?year=2018&category=1575&units=value>
- [157] «Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, M.J., Krukowski, S.T., 2006. *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. Society for mining, metallurgy, and exploration, inc.»
- [158] «Marine traffic, 2020. Marine traffic». [Online]. Disponibile su: <https://www.marinetraffic.com/en/ais/home/centerx:-70.406/centery:-23.647/zoom:14>
- [159] «Oliveira, L., Messagie, M., Rangaraju, S., Sanfelix, J., Hernandez Rivas, M., Van Mierlo, J., 2015. Key issues of lithium-ion batteries - from resource depletion to environmental performance indicators. *J. Clean. Prod.* 108, 354e362.» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.021>
- [160] «Searoutes.com, 2020. Searoutes.com». [Online]. Disponibile su: <https://www.searoutes.com/port-distances-table?name=Antofagasta&locode=CLANF>
- [161] «Korinek, J., Sourdin, P., 2009. *Maritime Transport Costs and Their Impact on Trade*, vol. 7. Organization for Economic Co-operation and Development TAD/TC/WP.»
- [162] «Rodrigue, J.P., Rodrigue, J.P., 2020. Transport costs. In: *The Geography of Transport Systems FIFTH EDITION*. Routledge, New York.»
- [163] «European Commission, 2020d. *Raw Materials Information System (RMSI)*».
- [164] «Tran, T., Luong, V.T., 2015. *Lithium Production Processes, Lithium Process Chemistry*» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801417-2.00003-7>
- [165] «Dunn, J.B., GAines, L., Barnes, M., Sullivan, J., Wang, M., 2012. *Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End-Of-Life Stages of the Automotive Lithium-Ion Battery Life Cycle*».
- [166] «Talens Peiro, L., Villalba Mendez, G., Ayres, R.U., 2013. Lithium: sources, production, uses, and recovery outlook. *JOM (J. Occup. Med.)* 65, 986-996». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0666-4>
- [167] «eu [WWW Document] *Urban Mine Platform*, 2020». [Online]. Disponibile su: <http://www.urbanmineplatform.eu/urbanmine/batteries/quantity>
- [168] «Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C.W., Richa, K., 2014b. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resour. Conserv. Recycl.* 83, 53-62.» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.11.009>
- [169] «European Commission CORDIS, 2018. *LiBAT project*». [Online]. Disponibile su: <https://cordis.europa.eu/project/id/821226/it>
- [170] «European Commission, 2009. *HydroWEEE project*». [Online]. Disponibile su: <https://cordis.europa.eu/project/id/231962/it>
- [171] «Iannicelli-Zubiani, E.M., Giani, M.I., Recanati, F., Dotelli, G., Puricelli, S., Cristiani, C., 2016. Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: a life cycle assessment case study. *J. Clean. Prod.* 140, 1204e1216». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.040>

- [172] «Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles | Nature Energy». Consultato: 17 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.nature.com/articles/s41560-020-00757-7>
- [173] «Wang, C., He, L., Sun, H., Lu, P. & Zhu, Y. Battery pack, vehicle and energy storage device. China Patent CN110165118B (2019)».
- [174] «He, K., Jiang, W., Wang, X. & Wen, A. Single battery, power battery pack and vehicle. China Patent CN110364675A (2019)».
- [175] «Jiang, L., Yang, K., Zhu, Y. & Zhu, J. Electric connector and battery comprising the same. United States Patent US20170346065A1 (2017)».
- [176] «Kwon, M., Choi, J., Kwon, K., Do, E. & Lee, Y. Complex electrode assembly including plurality of electrode assemblies and electrochemical device comprising the complex electrode assembly. United States Patent US20200020922A1 (2020)».
- [177] «Gallagher, K.G. et al. Optimizing areal capacities through understanding the limitations of lithium-ion electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 163, A138–A149 (2015)».
- [178] «Battery Requirements for Future Automotive Applications (EUCAR, 2019)»; [Online]. Disponibile su: <https://eucar.be/wp-content/uploads/2019/08/20190710-EG-BEV-FCEV-Battery-requirements-FINAL.pdf>
- [179] «Dynamometer Drive Schedules. United States Environmental Protection Agency». [Online]. Disponibile su: <https://www.epa.gov/vehicle-and-fuel-emissions-testing/dynamometer-drive-schedules>
- [180] «Wang, C.Y. et al. Lithium-ion battery structure that self-heats at low temperatures. *Nature* 529, 515–518 (2016)».
- [181] «Yang, X.G. et al. Asymmetric temperature modulation for extreme fast charging of lithium-ion batteries. *Joule* 3, 3002–3019 (2019)».
- [182] «Yang, X. G., Zhang, G., Ge, S. & Wang, C. Y. Fast charging of lithium-ion batteries at all temperatures. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 115, 7266–7271 (2018)».
- [183] «Yang, X. et al. All-climate battery technology for electric vehicles: inching closer to the mainstream adoption of automated driving. *IEEE Electrific.* May 7, 12–21 (2019)».
- [184] «Zhang, G. et al. Rapid self-heating and internal temperature sensing of lithium-ion batteries at low temperatures. *Electrochem. Acta* 218, 149–155 (2016)».
- [185] «Nelson, P.A., Ahmed, S., Gallagher, K.G. & Dees, D.W. Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric-Drive Vehicles 3rd edn ANL/CSE-19/2 (Argonne National Laboratory, 2020)».
- [186] «Lutsey, N. & Nicholas, M. Update on Electric Vehicle Costs in the United States Through 2030 1–12 (International Council on Clean Transportation, 2019)».
- [187] «Americans Spend an Average of 17,600 Minutes Driving Each Year (American Automobile Association, 2016)»; [Online]. Disponibile su: <https://newsroom.aaa.com/2016/09/americans-spend-average-17600-minutes-driving-year/>
- [188] «Naumann, M., Schimpe, M., Keil, P., Hesse, HC & Jossen, A. Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO₄/graphite cell. *J. Energy Storage* 17, 153–169 (2018)».
- [189] «Smith, A. J., Burns, J. C., Zhao, X., Xiong, D. & Dahn, J. R. A high precision coulometry study of the SEI growth in Li/graphite cells. *J. Electrochem. Soc.* 158, A447 (2011)».
- [190] «Harlow, J.E. et al. A wide range of testing results on an excellent lithium-ion cell chemistry to be used as benchmarks for new battery technologies. *J. Electrochem. Soc.* 166, A3031–A3044 (2019)».
- [191] «Cheng, J.H., Harlow, J.E., Johnson, M.B., Gauthier, R. & Dahn, J.R. Effect of duty cycle on the lifetime of single crystal LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂/graphite lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* 167, 130529 (2020)».
- [192] «Schimpe, M. et al. Comprehensive modeling of temperature-dependent degradation mechanisms in lithium iron phosphate batteries. *J. Electrochem. Soc.* 165, A181–A193 (2018)».

- [193] «Electric Vehicle Outlook 2020 (BloombergNEF, 2020)». [Online]. Disponibile su: <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook/>
- [194] «Morris, J. Tesla's shift to cobalt-free batteries is its most important move yet. Forbes (11 July 2020)». [Online]. Disponibile su: <https://www.forbes.com/sites/jamesmorris/2020/07/11/teslas-shift-to-cobalt-free-batteries-is-its-most-important-move-yet/>
- [195] «Feasibility of BYD blade batteries in electric vehicles - Yiwen Shi - Pittsburgh Institute, Sichuan University, Chengdu, Sichuan – Year 2023». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.54097/hset.v32i.5087>
- [196] «Wancheyouliao. (2022) BYD's battery compared to Tesla's battery, who is stronger?» [Online]. Disponibile su: <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1739148122820088839&wfr=spider&for=pc>
- [197] «M. Tran, A. DaCosta, A. Mevawalla, S. Panchal and M. Fowler. (2021) Comparative study of equivalent circuit models performance in four common lithium-ion batteries: LFP, NMC, LMO, NCA. Batteries, 7, 51».
- [198] «IIANEWS. (2021) Blade battery: power upgrade for new energy vehicles.» [Online]. Disponibile su: https://www.iianews.com/ca/_01-ABC0000000000305517.shtml
- [199] «Beyond Lithium-Ion: The Promise and Pitfalls of BYD's Blade Batteries for Electric Vehicles - Sakib Hasan¹, Md. Shariful Islam², SM Abul Bashar³, Abdullah Al Noman Tamzid⁴, Rifath Bin Hossain⁵, Md Ahsanul Haque⁶, and Md. Faishal Rahaman⁷ – Year 2023». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202346900005>
- [200] «Blog 51 - Interno battery blade». [Online]. Disponibile su: https://blog.51cto.com/u_16213715/10848343
- [201] «Alvolante - Interno di una battery blade». [Online]. Disponibile su: https://www.alvolante.it/da_sapere/tecnologia/come-sono-fatte-blade-battery-della-byd-388375/foto#byd-blade-battery_1_8
- [202] «EY Zheng, A Sharp Contender: BYD's Blade Battery medium (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://medium.com/batterybits/>
- [203] «G. Yu, SHS Web of Conferences 144, 02003 (2022)».
- [204] «XG Yang, T. Liu, CY Wang, Nature Energy 6 (2021)».
- [205] P. He *et al.*, «Solid-state batteries encounter challenges regarding the interface involving lithium metal», *Nano Energy*, vol. 124, p. 109502, giu. 2024, doi: 10.1016/j.nanoen.2024.109502.
- [206] «K. Nie, X. Wang, J. Qiu, Y. Wang, Q. Yang, J. Xu, X. Yu, H. Li, X. Huang, L. Chen, Increasing Poly(ethylene oxide) Stability to 4.5 V by surface coating of the cathode, ACS Energy Lett. 5 (2020) 826–832». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02739>
- [207] «X. Yang, M. Jiang, X. Gao, D. Bao, Q. Sun, N. Holmes, H. Duan, S. Mukherjee, K. Adair, C. Zhao, J. Liang, W. Li, J. Li, Y. Liu, H. Huang, L. Zhang, S. Lu, Q. Lu, R. Li, C.V. Singh, X. Sun, Determining the limiting factor of the electrochemical stability window for PEO-based solid polymer electrolytes: main chain or terminal -OH group? Energy Environ. Sci. 13 (2020) 1318–1325». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1039/d0ee00342e>
- [208] «J.W. Xu, E. Feng, J. Song, Renaissance of aliphatic polycarbonates: new techniques and biomedical applications, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/app.39822>
- [209] «Y. Li, Y. Zhai, S. Xu, M. Tang, S. Zhang, Z. Zou, Using LLTO with vertically aligned and oriented structures to improve the ion conductivity of composite solid-state electrolytes, Mater. Today Commun. 33 (2022)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104243>
- [210] «J. Zheng, M. Tang, Y.Y. Hu, Lithium ion pathway within Li₇La₃Zr₂O₁₂- polyethylene oxide composite electrolytes, Angew. Chem. Int. Ed. 128 (2016) 12726–12730». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/anie.201607539>
- [211] C. Wang, Y. Yang, X. Liu, H. Zhong, H. Xu, Z. Xu, H. Shao, F. Ding, *Suppression of lithium dendrite formation by using LAGP-PEO (LiTFSI) composite solid electrolyte and lithium metal anode modified*

by PEO (LiTFSI) in all-solid-state lithium batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 13694–13702. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00336>

- [212] «S. Hori, R. Kanno, O. Kwon, Y. Kato, T. Yamada, M. Matsuura, M. Yonemura, T. Kamiyama, K. Shibata, Y. Kawakita, Revealing the ion dynamics in Li₁₀GeP₂S₁₂ by quasi-elastic neutron scattering measurements, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 9518–9527». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01748>
- [213] «M. Calpa, H. Nakajima, S. Mori, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N.C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Tadanaga, Formation Mechanism of β -Li₃PS₄ through Decomposition of Complexes, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 6964–6970»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00294>
- [214] «T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki, S. Hasegawa, Solid halide electrolytes with high lithium-ion conductivity for application in 4 V class bulk-type all-solid-state batteries, *Adv. Mater.* 30 (2018)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/adma.201803075>
- [215] «Y. Zhou, X. Guan, H. Zhou, K. Ramadoss, S. Adam, H. Liu, S. Lee, J. Shi, M. Tsuchiya, D.D. Fong, S. Ramanathan, Strongly correlated perovskite fuel cells, *Nature* 534 (2016) 231». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038/nature17653>
- [216] «Z. Jian, Y.-S. Hu, X. Ji, W. Chen, NASICON-structured materials for energy storage, *Adv. Mater.* 29 (2017)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>
- [217] «G. Materzanini, L. Kahle, A. Marcolongo, N. Marzari, High Li-ion conductivity in tetragonal LGPO: a comparative first-principles study against known LISICON and LGPS phases, *Phys. Rev. Mater.* 5 (2021) 035408». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.035408>
- [218] «J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2046–2052»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.020>
- [219] «J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto, Crystal structure of fast lithium-ion-conducting Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Chem. Lett.* 40 (2011) 60–62». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1246/cl.2011.60>
- [220] «W. Xiao, J. Wang, L. Fan, J. Zhang, X. Li, Recent advances in Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ solid-state electrolyte for safe lithium batteries, *Energy Storage Mater.* 19 (2019) 379–400». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.012>
- [221] «V. Thangadurai, H. Kaack, W.J.F. Weppner, Novel fast lithium ion conduction in garnet-Type Li₅La₃M₂O₁₂ (M = Nb, Ta), *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 437–770»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x>
- [222] «Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Commun.* 86 (1993) 689–693»,. [Online]. Disponibile su: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-a](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-a)
- [223] «H.Y.P. Hong, Crystal structure and ionic conductivity of Li₁₄Zn(GeO₄)₄ and other new Li⁺ superionic conductors, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 117–124». [Online]. Disponibile su: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90075-2)
- [224] «R. Yu, J.-J. Bao, T.-T. Chen, B.-K. Zou, Z.-Y. Wen, X.-X. Guo, C.-H. Chen, Solid polymer electrolyte based on thermoplastic polyurethane and its application in all-solid-state lithium ion batteries, *Solid State Ion.* 309 (2017) 15–21». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.06.013>
- [225] «J. Wu, S. Liu, F. Han, X. Yao, C. Wang, Lithium/sulfide all-solid-state batteries using sulfide electrolytes, *Adv. Mater.* 33 (2021)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/adma.202000751>
- [226] «J. Yin, X. Yao, G. Peng, J. Yang, Z. Huang, D. Liu, Y. Tao, X. Xu, Influence of the Li-Ge-P-S based solid electrolytes on NCA electrochemical performances in all solid-state lithium batteries, *Solid State Ion.* 274 (2015) 8–11». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.02.014>

- [227] «G. Liu, J. Shi, M. Zhu, W. Weng, L. Shen, J. Yang, X. Yao, Ultra-thin free-standing sulfide solid electrolyte film for cell-level high energy density all-solid-state lithium batteries, *Energy Storage Mater.* 38 (2021) 249–254», [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.03.017>
- [228] «M. Li, J.E. Frerichs, M. Kolek, W. Sun, D. Zhou, C.J. Huang, B.J. Hwang, M. R. Hansen, M. Winter, P. Bieker, Solid-state lithium-sulfur battery enabled by Thio-LiSICON/polymer composite electrolyte and sulfurized polyacrylonitrile cathode, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/adfm.201910123>
- [229] «B.R. Shin, Y.J. Nam, D.Y. Oh, D.H. Kim, J.W. Kim, Y.S. Jung, Comparative study of TiS₂/Li-In all-solid-state lithium batteries using glass-ceramic Li₃PS₄ and Li₁₀GeP₂S₁₂ solid electrolytes, *Electrochim. Acta* 146 (2014) 395–402». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.139>
- [230] «H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, Structural change of Li₂S-P₂S₅ sulfide solid electrolytes in the atmosphere, *Solid State Ion.* 182 (2011) 116–119». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.013>
- [231] «K. Tuo, C.W. Sun, S.Q. Liu, Recent progress in and perspectives on emerging halide superionic conductors for all-solid-state batteries, *Electrochem. Energy Rev.* 6 (2023)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s41918-023-00179-5>
- [232] «M. Tatsumisago, A. Hayashi, Sulfide glass-ceramic electrolytes for all-solid-state lithium and sodium batteries, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 5 (2014) 226–235». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1111/ijag.12084>
- [233] «Z. Lin, C. Liang, Lithium–sulfur batteries: from liquid to solid cells, *J. Mater. Chem. A* 3 (2014) 936–958». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1039/c4ta04727c>
- [234] «F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, New, highly ion-conductive crystals precipitated from Li₂S-P₂S₅ glasses, *Adv. Mater.* 17 (2005) 918». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/adma.200401286>
- [235] «R. Kanno, M. Murayama, Lithium ionic conductor Thio-LISICON: the Li₂S-GeS₂-P₂S₅ system, A742-A746, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001)», [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1149/1.1379028>
- [236] «Y. Wang, W.D. Richards, S.P. Ong, L.J. Miara, J.C. Kim, Y.F. Mo, G. Ceder, Design principles for solid-state lithium superionic conductors, *Nat. Mater.* 14 (2015) 1026». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038/NMAT4369>
- [237] «Z.G. Xue, D. He, X.L. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19218–19253». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1039/c5ta03471j>
- [238] «S. Ramesh, C.W. Liew, K. Ramesh, Evaluation and investigation on the effect of ionic liquid onto PMMA-PVC gel polymer blend electrolytes, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 2132–2138». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.004>
- [239] «H.S. Kim, K.S. Kum, W.I. Cho, B.W. Cho, H.W. Rhee, Electrochemical and physical properties of composite polymer electrolyte of poly(methyl methacrylate) and poly(ethylene glycol diacrylate), *J. Power Sources* 124 (2003) 221–224». [Online]. Disponibile su: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00592-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00592-5)
- [240] «K.S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, J.C. Juan, A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications, *Ionics* 22 (2016) 1259–1279». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1756-4>
- [241] «Y. Zhao, Z. Huang, S. Chen, B. Chen, J. Yang, Q. Zhang, F. Ding, Y. Chen, X. Xu, A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries, *Solid State Ion.* 295 (2016) 65–71». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.07.013>
- [242] «P. Jayathilaka, M. Dissanayake, I. Albinsson, B.E. Mellander, Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI, *Solid State Ion.* 156 (2003) 179–195». [Online]. Disponibile su: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00616-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00616-1)

- [243] «M. Hema, S. Selvasekerapandian, A. Sakunthala, D. Arunkumar, H. Nithya, Structural, vibrational and electrical characterization of PVA-NH₄Br polymer electrolyte system, *Phys. B* 403 (2008) 2740–2747». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.02.001>
- [244] «R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Hattori, Conductivity and thermal studies of blend polymer electrolytes based on PVAc-PMMA, *Solid State Ion.* 177 (2006) 2679–2682». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.013>
- [245] «M. Dirican, C.Y. Yan, P. Zhu, X.W. Zhang, Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Mater. Sci. Eng., R.* 136 (2019) 27–46». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.004>
- [246] «X.B. Cheng, R. Zhang, C.Z. Zhao, Q. Zhang, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10403–10473». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115>
- [247] «R. Zhang, X. Shen, Y.T. Zhang, X.L. Zhong, H.T. Ju, T.X. Huang, X. Chen, J. D. Zhang, J.Q. Huang, Dead lithium formation in lithium metal batteries: A phase field model, *JEC* 71 (2022) 29–35». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.12.020>
- [248] «Z.X. Wang, Z.L. Mu, T.H. Ma, W.L. Yan, D.X. Wu, M. Yang, J. Peng, Y. Xia, S. C. Shi, L.Q. Chen, H. Li, F. Wu, Soft Carbon-Thiourea with Fast Bulk Diffusion Kinetics for Solid-State Lithium Metal Batteries, *Adv. Mater.* (2023)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/adma.202310395>
- [249] «C. Luo, X. Ji, J. Chen, K.J. Gaskell, X.Z. He, Y.J. Liang, J.J. Jiang, C.S. Wang, Solid-State Electrolyte Anchored with a Carboxylated Azo Compound for All-Solid-State Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 8567–8571». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/anie.201804068>
- [250] «G. McConohy, X. Xu, T. Cui, E. Barks, S.Y. Wang, E. Kaeli, C. Melamed, X.W. Gu, W.C. Chueh, Mechanical regulation of lithium intrusion probability in garnet solid electrolytes, *Nat. Energy* 8 (2023) 241–250». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01186-4>
- [251] «A. Thielmann, C. Neef, T. Hettesheimer, H. Döscher, M. Wietschel, and J. Tübke, “Energiespeicher-Roadmap (Update 2017) Hochenergie-Batterien 2030+ und Perspektiven zukünftiger Batterietechnologien.” Karlsruhe: Fraunhofer ISI, 201».
- [252] «Y.Liu and R. Holze, “Metal-Ion Batteries,” *Encyclopedia*, vol. 2, no. 3, pp. 1611–1623, Sep. 2022, doi: 10.3390/encyclopedia2030110.»
- [253] «A critical review of lithium-ion battery safety testing and standards - ScienceDirect». Consultato: 18 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359431123010438>
- [254] «X. Zhang, Z. Li, L. Luo, Y. Fan, Z. Du, A review on thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles, *Energy.* 238 (2022), 121652». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121652>
- [255] «C. Veth, D. Dragicevic, C. Merten, Thermal characterizations of a large-format lithium ion cell focused on high current discharges, *J. Power Sources.* 267 (2014) 760–769». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.139>
- [256] «W.H. Martinez, K.U. Leuven, C. Suarez, W. Martinez, Fast and Ultra-Fast Charging for Battery Electric Vehicles-A Review, *IEEE Energy Convers. Congr. Expo.* (2019)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1109/ECCE.2019.8912594>
- [257] «P. Dubey, G. Pulugundla, A.K. Srouji, Direct comparison of immersion and coldplate based cooling for automotive li-ion battery modules, *Energies.* 14 (2021)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/en14051259>
- [258] «J. Jaguemont, J. Van Mierlo, A comprehensive review of future thermal management systems for battery-electrified vehicles, *J. Energy Storage.* 31 (2020), 101551». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101551>

- [259] «Chen M, Zhou D, Chen X et al (2015) Investigation on the thermal hazards of 18650 lithium ion batteries by fire calorimeter. *J Therm Anal Calorim* 122:755–763». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4751-5>
- [260] «Larsson F, Andersson P, Blomqvist P et al (2014) Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests. *J Power Sources* 271:414». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.027>
- [261] «Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, B. Li, A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards, *J. Energy Chem.* 59 (2021) 83–99». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017>
- [262] «S. Mallick, D. Gayen, Thermal behaviour and thermal runaway propagation in lithium-ion battery systems – A critical review, *J. Energy Storage.* 62 (2023), 106894». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106894>
- [263] «C. Essl, A.W. Golubkov, E. Gasser, M. Nachtnebel, A. Zankel, E. Ewert, A. Fuchs, Comprehensive hazard analysis of failing automotive lithium-ion batteries in overtemperature experiments, *Batteries.* 6 (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/batteries6020030>
- [264] «Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *J. Power Sources.* 208 (2012) 210–224». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.038>
- [265] «F. Gao, H. Liu, K. Yang, C.T. Zeng, S. Wang, M. Fan, H. Wang, A review on materials for flame retarding and improving the thermal stability of lithium ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 1391–1411». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.20964/2020.02.24>
- [266] «R. Spotnitz, J. Franklin, Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, 2003.» [Online]. Disponibile su: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00488-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00488-3).
- [267] «Macneil DD, Loughheed G, Lam C, et al (2015) Electric vehicle fire testing. In: 8th EVS-GTR meeting, Washington, USA 1–5 June 2015».
- [268] «UL, UL 9540A - Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems, 2019.»
- [269] «X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review, *Energy Storage Mater.* 10 (2018) 246–267». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013>
- [270] M. Chen, D. Ouyang, J. Weng, J. Liu, e J. Wang, «Environmental pressure effects on thermal runaway and fire behaviors of lithium-ion battery with different cathodes and state of charge», *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 130, pp. 250–256, ott. 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.08.023.
- [271] «Materials | Free Full-Text | Cause and Mitigation of Lithium-Ion Battery Failure—A Review». Consultato: 18 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/19/5676>
- [272] «Ganesan, S.; Evely, V.; Das, D.; Pecht, M. Identification and utilization of failure mechanisms to enhance FMEA and FMECA. In Proceedings of the IEEE Workshop on Accelerated Stress Testing & Reliability (ASTR), Austin, TX, USA, 3–5 October 2005».
- [273] «Hu, J.M.; Barker, D.; Dasgupta, A.; Arora, A. Role of failure-mechanism identification in accelerated testing. *J. IES* 1993, 36, 39–45».
- [274] «Hendricks, C.; Williard, N.; Mathew, S.; Pecht, M. A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries. *J. Power Source* 2015, 297, 113–120».
- [275] «Wang, Q.; Mao, B.; Stolarov, S.I.; Sun, J. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2019, 73, 95–131».
- [276] «Arora, P. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 3647.»
- [277] «Dupré, N.; Martin, J.F.; Guyomard, D.; Yamada, A.; Kanno, R. Characterization of interphases appearing on LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ using 7Li MAS NMR. *J. Power Source* 2009, 189, 557–560».

- [278] «Wang, F.M.; Shieh, D.T.; Cheng, J.H.; Yang, C.R. An investigation of the salt dissociation effects on solid electrolyte interface (SEI) formation using linear carbonate-based electrolytes in lithium ion batteries. *Solid State Ion.* 2010, 180, 1660–1666».
- [279] «Agubra, V.A.; Fergus, J.W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Source* 2014, 268, 153–162».
- [280] «Fan, J.; Tan, S. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, A1081».
- [281] «Bhattacharyya, R.; Key, B.; Chen, H.; Best, A.S.; Hollenkamp, A.F.; Grey, C.P. In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nat. Mater.* 2010, 9, 504–510».
- [282] «Zier, M.; Scheiba, F.; Oswald, S.; Thomas, J.; Goers, D.; Scherer, T.; Klose, M.; Ehrenberg, H.; Eckert, J. Lithium dendrite and solid electrolyte interphase investigation using OsO₄. *J. Power Source* 2014, 266, 198–207».
- [283] «Bhattacharya, S.; Riahi, A.R.; Alpas, A.T. A transmission electron microscopy study of crack formation and propagation in electrochemically cycled graphite electrode in lithium-ion cells. *J. Power Source* 2011, 196, 8719–8727».
- [284] «Ender, M.; Joos, J.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography. *J. Power Source* 2014, 269, 912–919».
- [285] «Padhi, A.K.; Nanjundaswamy, K.S.; Goodenough, J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 1188».
- [286] «Fergus, J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Source* 2010, 195, 939–954».
- [287] «Xu, J.; Hu, Y.; Liu, T.; Wu, X. Improvement of cycle stability for high-voltage lithium-ion batteries by in-situ growth of SEI film on cathode. *Nano Energy* 2014, 5, 67–73».
- [288] «Kong, W.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Power Source* 2005, 142, 285–291».
- [289] «Kawamura, T.; Kimura, A.; Egashira, M.; Okada, S.; Yamaki, J.I. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Source* 2002, 104, 260–264».
- [290] «Botte, G.G.; White, R.E.; Zhang, Z. Thermal stability of LiPF₆-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries. *J. Power Source* 2001, 97–98, 570–575».
- [291] «Gnanaraj, J.S.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gottlieb, H.E.; Sprecher, M.; Aurbach, D.; Schmidt, M. The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions. *J. Power Source* 2003, 119–121, 794–798».
- [292] «Yang, L.; Xiao, A.; Lucht, B.L. Investigation of solvation in lithium ion battery electrolytes by NMR spectroscopy. *J. Mol. Liq.* 2010, 154, 131–133».
- [293] «Yang, H.; Zhuang, G.V.; Ross, P.N. Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *J. Power Source* 2006, 161, 573–579».
- [294] «Arora, P.; Zhang, Z. Battery separators. *Chem. Rev.* 2004, 104, 4419–4462».
- [295] «Jana, A.; Ely, D.R.; García, R.E. Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries. *J. Power Source* 2015, 275, 912–921».
- [296] «Peabody, C.; Arnold, C.B. The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade. *J. Power Source* 2011, 196, 8147–8153».
- [297] «Huang, X. Separator technologies for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2011, 15, 649–662».
- [298] «Zhang, X.; Zhu, J.; Sahraei, E. Degradation of battery separators under charge-discharge cycles. *RSC Adv.* 2017, 7, 56099–56107».

- [299] «Orendorff, C.J. The role of separators in lithium-ion cell safety. *Electrochem. Soc. Interface* 2012, 21, 61–65».
- [300] «Zhao, M.; Dewald, H.D.; Lemke, F.R.; Staniewicz, R.J. Electrochemical Stability of Graphite-Coated Copper in Lithium-Ion Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 3983».
- [301] «Juarez-Robles, D.; Vyas, A.A.; Fear, C.; Jeevarajan, J.A.; Mukherjee, P.P. Overdischarge and Aging Analytics of Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 090558».
- [302] «Maleki, H.; Howard, J.N. Effects of overdischarge on performance and thermal stability of a Li-ion cell. *J. Power Source* 2006, 160, 1395–1402».
- [303] «Zhang, S.S.; Jow, T.R. Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery. *J. Power Source* 2002, 109, 458–464».
- [304] «Cho, E.; Mun, J.; Chae, O.B.; Kwon, O.M.; Kim, H.T.; Ryu, J.H.; Kim, Y.G.; Oh, S.M. Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis(fluorosulfonyl) imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2012, 22, 1–3».
- [305] «Bumiller, E.; Hillman, C. A Review of Models for Time-to-Failure Due to Metallic Migration Mechanisms; DfR Solutions: College Park, MD, USA, 2009».
- [306] «Howard, R.T. Electrochemical Model for Corrosion of Conductors on Ceramic Substrates. *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.* 1981, 4, 520–525».
- [307] «Reich, B.; Hakim, E.B. Environmental Factors Governing Field Reliability of Plastic Transistors and Integrated Circuits. In *Proceedings of the 10th Reliability Physics Symposium, Las Vegas, NV, USA, 5–7 April 1972*; pp. 82–87».
- [308] «Fei, S.T.; Allcock, H.R. Methoxyethoxyethoxyphosphazenes as ionic conductive fire retardant additives for lithium battery systems. *J. Power Source* 2010, 195, 2082–2088».
- [309] «Balakrishnan, P.G.; Ramesh, R.; Prem Kumar, T. Safety mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Source* 2006, 155, 401–414».
- [310] «Feng, X.; Ouyang, M.; Liu, X.; Lu, L.; Xia, Y.; He, X. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Mater.* 2018, 10, 246–267».
- [311] «Chen, D.; Jiang, J.; Kim, G.H.; Yang, C.; Pesaran, A. Comparison of different cooling methods for lithium ion battery cells. *Appl. Therm. Eng.* 2016, 94, 846–854».
- [312] «Jung, Y.S.; Cavanagh, A.S.; Riley, L.A.; Kang, S.H.; Dillon, A.C.; Groner, M.D.; George, S.M.; Lee, S.H. Ultrathin direct atomic layer deposition on composite electrodes for highly durable and safe Li-Ion batteries. *Adv. Mater.* 2010, 22, 2172–2176».
- [313] «Baginska, M.; Blaiszik, B.J.; Merriman, R.J.; Sottos, N.R.; Moore, J.S.; White, S.R. Autonomic shutdown of Lithium-ion batteries using thermoresponsive microspheres. *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 583–590».
- [314] «Yao, X.L.; Xie, S.; Chen, C.H.; Wang, Q.S.; Sun, J.H.; Li, Y.L.; Lu, S.X. Comparisons of graphite and spinel $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* 2005, 50, 4076–4081».
- [315] «Chan, C.K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X.F.; Huggins, R.A.; Cui, Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 31–35».
- [316] «Zhang, S.S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Source* 2006, 162, 1379–1394».
- [317] «Jiang, J.; Dahn, J.R. ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO_2 ; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$; and LiFePO_4 , in LiPF_6 and LiBoB EC/DEC electrolytes. *Electrochem. Commun.* 2004, 6, 39–43».
- [318] «Li, C.; Zhang, H.P.; Fu, L.J.; Liu, H.; Wu, Y.P.; Rahm, E.; Holze, R.; Wu, H.Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 2006, 51, 3872–3883».
- [319] «Li, G.; Yang, Z.; Yang, W. Effect of FePO_4 coating on electrochemical and safety performance of LiCoCO_2 as cathode material for Li-ion batteries. *J. Power Source* 2008, 183, 741–748».

- [320] «Li, J.; Fan, M.; He, X.; Zhao, R.; Jiange, C.; Wan, C. TiO₂ coating of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for Li-ion batteries. *Ionics* 2006, 12, 215–218.»
- [321] «Sun, Y.-K.; Cho, S.-W.; Lee, S.-W.; Yoon, C.S.; Amine, K. AlF₃ -Coating to Improve High Voltage Cycling Performance of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ Cathode Materials for Lithium Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, A168.»
- [322] «Zhou, F.; Zhao, X.; Goodbrake, C.; Jiang, J.; Dahn, J.R. Solid-State Synthesis as a Method for the Substitution of Al for Co in LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co(1/3-z)Al_zO₂. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156, A796.»
- [323] «Shim, E.G.; Nam, T.H.; Kim, J.G.; Kim, H.S.; Moon, S.I. Electrochemical performance of lithium-ion batteries with triphenylphosphate as a flame-retardant additive. *J. Power Source* 2007, 172, 919–92.»
- [324] «Dagger, T.; Rad, B.R.; Schappacher, F.M.; Winter, M. Comparative Performance Evaluation of Flame Retardant Additives for Lithium Ion Batteries—I. Safety, Chemical and Electrochemical Stabilities. *Energy Technol.* 2018, 6, 2011–2022.»
- [325] «Kalhoff, J.; Eshetu, G.G.; Bresser, D.; Passerini, S. Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem* 2015, 8, 2154–2175.»
- [326] «Xu, K.; Ding, M.S.; Zhang, S.; Allen, J.L.; Jow, T.R. An Attempt to Formulate Nonflammable Lithium Ion Electrolytes with Alkyl Phosphates and Phosphazenes. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, A622.»
- [327] «Zeng, Z.; Wu, B.; Xiao, L.; Jiang, X.; Chen, Y.; Ai, X.; Yang, H.; Cao, Y. Safer lithium ion batteries based on nonflammable electrolyte. *J. Power Source* 2015, 279, 6–12.»
- [328] «Zhang, S.S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *J. Power Source* 2007, 164, 351–364.»
- [329] «Zhu, Y.; Wang, F.; Liu, L.; Xiao, S.; Chang, Z.; Wu, Y. Composite of a nonwoven fabric with poly(vinylidene fluoride) as a gel membrane of high safety for lithium ion battery. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 618–624.»
- [330] «Choi, J.A.; Kim, S.H.; Kim, D.W. Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators. *J. Power Source* 2010, 195, 6192–6196.»
- [331] «Shi, C.; Zhang, P.; Chen, L.; Yang, P.; Zhao, J. Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries. *J. Power Source* 2014, 270, 547–553.»
- [332] «Lee, H.; Ren, X.; Niu, C.; Yu, L.; Engelhard, M.H.; Cho, I.; Ryou, M.H.; Jin, H.S.; Kim, H.T.; Liu, J.; et al. Suppressing Lithium Dendrite Growth by Metallic Coating on a Separator. *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1704391.»
- [333] «Orendorff, C.J.; Lambert, T.N.; Chavez, C.A.; Bencomo, M.; Fenton, K.R. Polyester separators for lithium-ion cells: Improving thermal stability and abuse tolerance. *Adv. Energy Mater.* 2013, 3, 314–320.»
- [334] «Omariba, Z.B.; Zhang, L.; Sun, D. Review on health management system for lithium-ion batteries of electric vehicles. *Electronics* 2018, 7, 72.»
- [335] «Kise, M.; Yoshioka, S.; Kuriki, H. Relation between composition of the positive electrode and cell performance and safety of lithium-ion PTC batteries. *J. Power Source* 2007, 174, 861–866.»
- [336] «Feng, X.; Fang, M.; He, X.; Ouyang, M.; Lu, L.; Wang, H.; Zhang, M. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *J. Power Source* 2014, 255, 294–301.»
- [337] «Röder, P.; Baba, N.; Friedrich, K.A.; Wiemhöfer, H.D. Impact of delithiated Li₀FePO₄ on the decomposition of LiPF₆ -based electrolyte studied by accelerating rate calorimetry. *J. Power Source* 2013, 236, 151–157.»
- [338] «Ilic, D.; Birke, P.; Holl, K.; Wöhrle, T.; Haug, P.; Birke-Salam, F. PoLiFlexTM, the innovative lithium-polymer battery. *J. Power Source* 2004, 129, 34–37.»

- [339] «Kong, L.; Li, C.; Jiang, J.; Pecht, M.G. Li-ion battery fire hazards and safety strategies. *Energies* 2018, 11, 2191».
- [340] «Yao, X.Y.; Kong, L.; Pecht, M.G. Reliability of Cylindrical Li-ion Battery Safety Vents. *IEEE Access* 2020, 8, 101859–101866.»
- [341] «Deng, Y.; Feng, C.; Jiaqiang, E.; Zhu, H.; Chen, J.; Wen, M.; Yin, H. Effects of different coolants and cooling strategies on the cooling performance of the power lithium ion battery system: A review. *Appl. Therm. Eng.* 2018, 142, 10–29.»
- [342] «Zhu, J.; Zhang, X.; Wierzbicki, T.; Xia, Y.; Chen, G. Structural Designs for Electric Vehicle Battery Pack against Ground Impact; SAE Technical Paper 2018-01-1438; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2018; Volume 2018.»
- [343] «Irawan, D.; Santosa, S.P.; Jusuf, A.; Sambegoro, P.L. Sandwich Panel Composite Based Light-Weight Structure Design for Reserved Energy Storage System (RESS) Protection. In Proceedings of the 2019 6th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT), Bali, Indonesia, 18–21 November 2019; pp. 124–134.»
- [344] «Hou, S.; Zhao, S.; Ren, L.; Han, X.; Li, Q. Crashworthiness optimization of corrugated sandwich panels. *Mater. Des.* 2013, 51, 1071–1084.»
- [345] «Larsson, F.; Andersson, P.; Blomqvist, P.; Mellander, B.E. Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires. *Sci. Rep.* 2017, 7, 10018». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038%2Fs41598-017-09784-z>
- [346] «Andersson, P.; Arvidson, M.; Evegren, F.; Jandali, M.; Larsson, F.; Rosengren, M. Safety and Transport Safety Lion Fire: Extinguishment and Mitigation of Fires in Li-Ion Batteries at Sea; RISE Research Institutes of Sweden AB: Boras, Sweden, 2018; ISBN 9789188907271.»
- [347] «Liu, Y.; Duan, Q.; Xu, J.; Li, H.; Sun, J.; Wang, Q. Experimental study on a novel safety strategy of lithium-ion battery integrating fire suppression and rapid cooling. *J. Energy Storage* 2020, 28, 101185».
- [348] «Summer, S.M. Flammability Assessment of Lithium-Ion and Lithium-Ion Polymer Battery Cells Designed for Aircraft Power Usage; U.S. Department of Transportation: Washington, DC, USA, 2010.»
- [349] «Wang, Q.; Shao, G.; Duan, Q.; Chen, M.; Li, Y.; Wu, K.; Liu, B.; Peng, P.; Sun, J. The Efficiency of Heptafluoropropane Fire Extinguishing Agent on Suppressing the Lithium Titanate Battery Fire. *Fire Technol.* 2016, 52, 387–396».
- [350] D. Ouyang, M. Chen, J. Weng, K. Wang, J. Wang, e Z. Wang, «Exploring the thermal stability of lithium-ion cells via accelerating rate calorimetry: A review», *J. Energy Chem.*, vol. 81, pp. 543–573, giu. 2023, doi: 10.1016/j.jechem.2023.02.030.
- [351] «D. Ouyang, M. Chen, Q. Huang, J. Weng, Z. Wang, J. Wang, *Appl. Sci.* 9 (2019) 2483».
- [352] «T. Hatchard, D. MacNeil, A. Basu, J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A755.»
- [353] «T. Wu, H. Chen, Q. Wang, J. Sun, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 733.»
- [354] «H. Li, Q. Duan, C. Zhao, Z. Huang, Q. Wang, *J. Hazard. Mater.* 375 (2019) 241».
- [355] «D. Ouyang, J. Liu, M. Chen, J. Weng, J. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A2184.»
- [356] «B. Mao, P. Huang, H. Chen, Q. Wang, J. Sun, Self-heating reaction and thermal runaway criticality of the lithium ion battery, *Int. J. Heat Mass Transf.* 149 (2020) 119178». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119178>
- [357] «A. Kvasha, C. Gutiérrez, U. Osa, I. de Meatza, J. Blazquez, H. Macicior, I. Urdampilleta, *Energy* 159 (2018) 547».
- [358] «W. Chen, Y. Wang, C. Shu, *J. Power Sources* 318 (2016) 200.»
- [359] «K. Son, S. Hwang, S. Woo, J. Koo, M. Paik, E. Song, Y. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 83 (2020) 247.»
- [360] «T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Electrochim. Acta* 230 (2017) 454».

- [361] «P. Röder, B. Stiaszny, J. Ziegler, N. Baba, P. Lagaly, H. Wiemhöfer, J. Power Sources 268 (2014) 315».
- [362] «C. Zhao, J. Sun, Q. Wang, J. Energy Storage 28 (2020)».
- [363] «B. Lei, W. Zhao, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde, H. Seifert, Batteries 3 (2017) 14».
- [364] «Y. Li, X. Liu, D. Ren, H. Hsu, G. Xu, J. Hou, L. Wang, X. Feng, L. Lu, W. Xu, Nano Energy 71 (2020)».
- [365] «K. Zaghbi, J. Dubé, A. Dallaire, K. Galoustov, A. Guerfi, M. Ramanathan, A. Benmayza, J. Prakash, A. Mauger, C. Julien, J. Power Sources 219 (2012) 36».
- [366] «A. Friesen, F. Horsthemke, X. Mönnighoff, G. Brunklaus, R. Krafft, M. Börner, T. Risthaus, M. Winter, F. Schappacher, J. Power Sources 334 (2016) 1.»
- [367] D. H. Doughty, «Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance», National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), NREL/SR-5400-54404, ott. 2012. doi: 10.2172/1055366.
- [368] «Maleki, H.; Deng, G.; Anani, A.; Howard, J. (1999). “Thermal Stability Studies of Li-Ion Cells and Components.” Journal of The Electrochemical Society, Vol. 146(9), pp. 3224–3229».
- [369] «Typical response profile from SNL abuse laboratory. Source: SNL».
- [370] «Dahn, J.; Erlich, GM (2011). “Batterie agli ioni di litio” Reddy, TB, ed. Manuale delle batterie di Linden, 4a ed. McGraw Hill, ISBN 978-0-07-162421-3; pp 26-8, copia della Tavola 26.3».
- [371] «Dahn, JR et al. (1994). Ionici allo stato solido, 69(3-4), pag. 265-270».
- [372] «Roth, E. P.; Crafts, C. C.; Doughty, D. H.; McBreen, J. (2004). Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries: Thermal Abuse Performance of 18650 Li-Ion Cells. Sandia Report SAND2004- 0584 March 2004».
- [373] «Roth, E. P. (2008). “Abuse Response of 18650 Li-Ion Cells with Different Cathodes Using EC:EMC/LiPF6 and EC:PC:DMC/LiPF6 Electrolytes.” ECS Transactions, Vol. 11 (19); pp 19-41.»
- [374] «Roth, E. P.; Doughty, D. H. (2004). “Thermal abuse performance of high-power 18650 Li-ion cells,” Journal of Power Sources, Vol. 128, April 2004. pp 308-318».
- [375] «Sheng, S.; Zhang, J. (2007). Journal of Power Sources 164 pp. 351–364».
- [376] «RC Handbook of Chemistry and Physics.»
- [377] «<http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>».
- [378] «Stringfellow, R.; Ofer, D.; Sriramulu, S.; Barnett, B. (2010). “Lithium-Ion Battery Safety Field-Failure Mechanisms.” Presented at the 218th Meeting of the ECS, Las Vegas, NV, Oct. 12, 2010 (Abstract #582)».
- [379] «Review: Safety Requirements for Transportation of Lithium Batteries – Year and publication: 2017 Published by Engines – Authors: Haibo Huo, Yinjiao Xing, Michael Pecht, Benno J. Züger, Neeta Khare and Andrea Vezzini».
- [380] «International Civil Aviation Organization (ICAO). AAddendum No. 3 of 2015–2016 Edition of the Technical Instructions (Doc 9284)-AN/905». [Online]. Disponibile su: <http://www.icao.int/safety/DangerousGoods/>
- [381] «International Air Transport Association (IATA). Lithium Batteries as Cargo in 2016, Update III». [Online]. Disponibile su: <https://www.iata.org/whatwedo/cargo/dgr/Documents/lithium-battery-update.pdf>
- [382] «Self-heating ignition of open-circuit cylindrical Li-ion battery pile: Towards fire-safe storage and transport – Authors: Yanhui Liu, Peiyi Sun, Shaorun Lin, Huichang Niu, Xinyan Huang – Year 2020». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101842>
- [383] «P. Ping, Q. Wang, P. Huang, J. Sun, C. Chen, Thermal behavior analysis of lithium battery at elevated temperature using deconvolution method, Appl. Energy 129 (2014) 261–273». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.092>

- [384] «X. Liu, Z. Wu, SI Stoliarov, M. Denlinger, A. Masias, K. Snyder, Heat release during thermally-induced failure of a lithium ion battery: impact of cathode composition, *Fire Saf. J.* 85 (2016) 10–22». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2016.08.001>
- [385] «AO Said, C. Lee, SI Stoliarov, AW Marshall, Comprehensive analysis of dynamics and hazards associated with cascading failure in 18650 lithium ion cell arrays, *Appl. Energy* 248 (2019) 415–428». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.%20141>
- [386] «H. Niu, C. Chen, D. Ji, L. Li, Z. Li, Y. Liu, X. Huang, Thermal-Runaway Propagation over a Linear Cylindrical Battery Module, *Fire Technol.* (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.%201007/s10694-020-00976-0>
- [387] «Federal Aviation Administration, New International Civil Aviation Organization Fig A4. The photographs of the (a) external of the oven, and (b) internal of oven. Y. Liu, et al. *Journal of Energy Storage* 32 (2020) 101842 11 (ICAO)Regulatory Requirements for Shipping and Transporting Lithium Batteries, 2016». [Online]. Disponibile su: https://www.faa.gov/hazmat/resources/lithium_batteries/media/
- [388] «Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: A comparative study – Year and publication: 2022 Published by Elsevier BV – Authors: Huaibin Wang a, b, c, Hui Xu d, Zelin Zhang e, Qinzheng Wang a, c, Changyong Jin f, Changjun Wu b, Chengshan Xu b, Jinyuan Hao c, Lei Sun g, Zhiming Du c, Yang Li a, Junli Sun a, Xuning Feng b». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100190>
- [389] «On explosion limits of NCA battery vent gas – Authors: Ruiguang Yu a,e,f, Jie Liu a,e,f,* , Wenkai Liang d,b,* , Chung K. Law b,d, Hewu Wang c, Minggao Ouyang c – Year: 2022». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.11.010>
- [390] «Documentation for immediately dangerous to life or health concentrations (IDLHs) for hydrogen escape (as F). Te National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1994).»
- [391] «Acute exposure guideline levels for selected airborne chemicals: volume 4, subcommittee on acute exposure guideline levels. ISBN: 0-309-53013-X. Committee on Toxicology, National Research Council (2004)».
- [392] Z. Wang, D. Ouyang, M. Chen, W. Xuehui, Z. Zhang, e J. Wang, «Fire behavior of lithium-ion battery with different states of charge induced by high incident heat fluxes», *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 136, nov. 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7899-y.
- [393] «Schartel B, Hull TR. Development of fire-retarded materials— Interpretation of cone calorimeter data. *Fire Mater.* 2010;31(5):327–54».
- [394] «Petrella RV. The assessment of full-scale fire hazards from cone calorimeter data. *J Fire Sci.* 1994;12(1):14–43.»
- [395] 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.
- [396] «Moon G (2016) Renault-Samsung’s electric vehicle catches fire due to ignition from bonnet. In: ETRCÆKGTALAB». [Online]. Disponibile su: <http://www.ipnomics.net/?p=14858>
- [397] «Pecht M (2015) Safety. In: CALCE Battery Research Group». [Online]. Disponibile su: <https://web.calce.umd.edu/batteries/safety.html>
- [398] «National Transportation Safety Board (2018) Preliminary report—battery fire in electric-powered passenger car. In: National Transportation Safety Board». [Online]. Disponibile su: <https://www.ntsb.gov/investigations/accidentreports/pages/hwy18fh014-preliminary.aspx>
- [399] «Home of EV (2018) What should we do during the EV fire? In: SOHU.» [Online]. Disponibile su: https://www.sohu.com/a/233521985_526255
- [400] X. Liu, S. I. Stoliarov, M. Denlinger, A. Masias, e K. Snyder, «Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery», *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 516–525, apr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.125.

- [401] «Liu X, Wu Z, Stoliarov SI et al (2016) Heat release during thermally-induced failure of a lithium ion battery: impact of cathode composition. *Fire Saf J* 85:10–22». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2016.08.001>
- [402] «Garcia-Valle R, Lopes JAP (2013) *Electric vehicle integration into modern power networks*. Springer, New York».
- [403] «SAMSUNG SDI The composition of EV batteries: cells? Modules? Packs? Let's understand properly!» [Online]. Disponibile su: <http://www.samsungsdi.com/column/all/detail/54344.html>
- [404] «Timofeeva E (2017) Comparing electric cars and their batteries. In: *Influit energy*». [Online]. Disponibile su: <http://www.influitenergy.com/comparing-electric-cars-and-their-batteries/>
- [405] «Dinger A, Martin R, Mosquet X, Rabl M, Rizoulis D, Russo MS (2010) Batteries for electric cars: challenges, opportunities, and the outlook to 2020. The Boston Consulting Group».
- [406] «Hao M, Li J, Park S et al (2018) Efficient thermal management of Li-ion batteries with a passive interfacial thermal regulator based on a shape memory alloy. *Nat Energy* 3:899–906». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0243-8>
- [407] «Evarts EC (2015) Lithium batteries: to the limits of lithium. *Nature* 526:S93–S95». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038/526S93a>
- [408] «International Energy Agency (2018) *Global EV outlook 2018: towards cross-modal electrification*. IEA Publications, Paris.» [Online]. Disponibile su: [10.1787/9789264302365-en](https://doi.org/10.1787/9789264302365-en)
- [409] «Kolly JM, Panagiotou J, Czech BA (2014) Failure analysis techniques for a lithium-ion battery fire investigation. *Fire in vehicle*».
- [410] «Joey D (2016) Musk frustrated that Koch brothers spending millions to kill electric cars».
- [411] «Markus F (2016) 2017 Chevrolet Bolt EV drivetrain first look (w/Video). In: *Motor-trend* Apr 6 2016». [Online]. Disponibile su: <https://www.motortrend.com/cars/chevrolet/volt/2016/2017-chevrolet-bolt-ev-drivetrain-first-look-review/>
- [412] «Arman A (2017) EV power-up may lie with prismatic tech. In: *New straits times*». [Online]. Disponibile su: <https://www.nst.com.my/cbt/2017/12/315288/ev-power-may-lie-prismatic-tech>
- [413] «(2019) Types of battery cells; cylindrical cell, button cell, pouch cell. In: *Battery University*». [Online]. Disponibile su: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/types_of_battery_cells
- [414] «Miles A (2018) The secret life of an EV battery. In: *Sustainable Enterprises Media, Inc*». [Online]. Disponibile su: <https://cleantechnica.com/2018/08/26/the-secret-life-of-an-ev-battery/>
- [415] «Andrea D (2018) A list of li-ion cells available today. In: *Li-ion BMS*». [Online]. Disponibile su: <http://liionbms.com/php/cells.php>
- [416] «Tesla (2019) *Tesla Model S*». [Online]. Disponibile su: <https://www.tesla.com/models>
- [417] «Wang Q, Mao B, Stoliarov SI, Sun J (2019) A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies. *Prog Energy Combust Sci* 73:95–131.» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.03.002>
- [418] «Drysdale D (2011) *An introduction to fire dynamics*, 3rd edn. Wiley, Chichester».
- [419] «Balakrishnan PG, Ramesh R, Prem Kumar T (2006) Safety mechanisms in lithium-ion batteries. *J Power Sources* 155:401–414». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.002>
- [420] «Tobishima SI, Yamaki JI (1999) A consideration of lithium cell safety. *J Power Sources* 81–82:882–886». [Online]. Disponibile su: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00240-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00240-7)
- [421] «Lecocq A, Eshetu GG, Grugeon S et al (2016) Scenario-based prediction of Li-ion batteries fire-induced toxicity. *J Power Sources* 316:197–206.» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.090>

- [422] «Gough N (2014) Sony warns some new laptop batteries may catch fire. In: The New York times.» [Online]. Disponibile su: <https://www.nytimes.com/2014/04/12/technology/sony-warns-some-new-laptop-batteries-may-catch-fire.html>
- [423] «Liu Y, Sun P, Niu H, et al (2020) Propensity to self-heating ignition of open-circuit pouch Lithium-ion battery pile on a hot boundary. Fire Saf J (under review)».
- [424] «He X, Restuccia F, Zhang Y, et al (2019) Experimental study of self-heating ignition of lithium-ion batteries during storage and transport: effect of the number of cells. Fire Technol (under review)».
- [425] «Blum A, Long RT (2015) Full-scale fire tests of electric drive vehicle batteries. SAE Int Journal of Passeng Cars Mech Syst 8:565–572». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.4271/2015-01-1383>
- [426] «Bisschop R, Willstrand O, Amon F, Rosengren M (2019) Fire safety of lithium-ion batteries in road vehicles. Bora's».
- [427] «Justen R, Schoeneburg R (2011) Crash safety of hybrid and battery electric vehicles. In: 22nd Enhanced safety of vehicles conference, Washington».
- [428] «Uwai H, Isoda A, Ichikawa H, Takahashi N (2011) Development of body structure for crash safety of the newly developed electric vehicle. In: 22nd Enhanced safety of vehicles conference, Washington».
- [429] «Fairley P (2010) Speed bumps ahead for electric-vehicle charging. IEEE Spectr 47:13–14». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1109/MSPEC.2010.5372476>
- [430] «Zheng J, Engelhard MH, Mei D et al (2017) Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. Nat Energy». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.12>
- [431] «Larsson F, Mellander B-E (2017) Lithium-ion batteries used in electrified vehicles—general risk assessment and construction guidelines from a fire and gas release perspective. RISE Research Institutes of Sweden, Bora's».
- [432] «US Department of Transportation (2014) Interim guidance for electric and hybrid-electric vehicles equipped with high-voltage batteries. DOT HS 811 5».
- [433] «Wang Q (2018) Study on fire and fire spread characteristics of lithium ion batteries. In: 2018 China national symposium on combustion».
- [434] «Herron D (2015) Electric cars are safer than gasoline cars. In: Green transportation». [Online]. Disponibile su: <https://greentransportation.info/ev-ownership/safer/index.html>
- [435] «Andersson P, Brandt J, Willstrand O (2016) Full scale fire-test of an electric hybrid bus. SP Report».
- [436] «Łebkowski A (2017) Electric vehicle fire extinguishing system. Przegląd Elektrotechniczny 93:329–332.» [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.15199/48.2017.01.77>
- [437] «Gardiner J (2017) The rise of electric cars could leave us with a big battery waste problem. In: The Guardian, 10 Aug 2017». [Online]. Disponibile su: <https://www.theguardian.com/sustainable-business/2017/aug/10/electric-cars-big-battery-waste-problem-lithium-recycling>
- [438] «Polinares (2012) Fact Sheet: Lithium. GLOBAL 2000 VerlagsgesmbH».
- [439] «R.A. Leising, M.J. Palazzo, E. Sans Takeuchi, K.J. Takeuchi, A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries, J. Power Sources. 97–98 (2001) 681–693».
- [440] «P. Peng, Y. Sun, F. Jiang, Thermal analyses of LiCoO₂ lithium-ion battery during oven tests, Heat Mass Transf. Und Stoffuebertragung. 50 (2014) 1405–1416»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s00231-014-1353-x>
- [441] «S. Erol, M.E. Orazem, R.P. Muller, Influence of overcharge and over-discharge on the impedance response of LiCoO₂ | C batteries, J. Power Sources. 270 (2014) 92–100». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.038>
- [442] «C.F. Lopez, J.A. Jeevarajan, P.P. Mukherjee, Characterization of Lithium-Ion Battery Thermal Abuse Behavior Using Experimental and Computational Analysis, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A2163–A2173». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1149/2.0751510jes>

- [443] «A.W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitc, A. Thaler, V. Hacker, Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes, *RSC Adv.* 4 (2014) 3633–3642». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1039/c3ra45748f>
- [444] «Y. Zeng, K. Wu, D. Wang, Z. Wang, L. Chen, Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries, *J. Power Sources.* 160 (2006) 1302–1307». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.009>
- [445] «D. Belov, M.H. Yang, Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions, in: *J. Solid State Electrochem.*, Springer Science and Business Media, LLC, 2008: pp. 885–894.». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0449-3>.
- [446] «J. Shu, M. Shui, D. Xu, D. Wang, Y. Ren, S. Gao, A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 819–824». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1484-7>
- [447] «N. Sharma, V.K. Peterson, Overcharging a lithium-ion battery: Effect on the LixC₆ negative electrode determined by in situ neutron diffraction, *J. Power Sources.* 244 (2013) 695–701». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.019>
- [448] «M. Ouyang, D. Ren, L. Lu, J. Li, X. Feng, X. Han, G. Liu, Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with Li_yNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ + Li_yMn₂O₄ composite cathode, *J. Power Sources.* 279 (2015) 626–635.». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.051>
- [449] «J. Hong, Z. Wang, Investigation on overcharge-caused thermal runaway of lithium-ion batteries in real-world electric vehicles, *Appl. Energy.* 321 (2022)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119229>
- [450] «T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino, A. Satoh, Overcharge reaction of lithium-ion batteries, in, *J. Power Sources* (2005) 97–100». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.105>
- [451] «G. Zhang, X. Wei, S. Chen, J. Zhu, G. Han, X. Tang, W. Hua, H. Dai, J. Ye, Comprehensive Investigation of a Slight Overcharge on Degradation and Thermal Runaway Behavior of Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 35054–35068». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06029>
- [452] «D. Ouyang, Y. He, M. Chen, J. Liu, J. Wang, Experimental study on the thermal behaviors of lithium-ion batteries under discharge and overcharge conditions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 132 (2018) 65–75». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6888-x>
- [453] «C. Zhao, T. Wang, Z. Huang, J. Wu, H. Zhou, M. Ma, J. Xu, Z. Wang, H. Li, J. Sun, Q. Wang, Experimental study on thermal runaway of fully charged and overcharged lithium-ion batteries under adiabatic and side-heating test, *J. Energy Storage.* 38 (2021), 102519». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102519>
- [454] «G. Zhang, X. Wei, J. Zhu, S. Chen, G. Han, H. Dai, Revealing the failure mechanisms of lithium-ion batteries during dynamic overcharge, *J. Power Sources.* 543 (2022), 231867.». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231867>
- [455] «J. Liu, Q. Duan, L. Feng, M. Ma, J. Sun, Q. Wang, Capacity fading and thermal stability of Li_{Nix}Co_yMn_zO₂/graphite battery after overcharging, *J. Energy Storage.* 29 (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101397>
- [456] «L. Feng, L. Jiang, J. Liu, Z. Wang, Z. Wei, Q. Wang, Dynamic overcharge investigations of lithium ion batteries with different state of health, *J. Power Sources.* 507 (2021), 230262.». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230262>
- [457] «W. Yuan, D. Liang, Aging effect delays overcharge-induced thermal runaway of lithium-ion batteries, *J. Loss Prev. Process Ind.* 79 (2022)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2022.104830>

- [458] «L. Huang, Z. Zhang, Z. Wang, L. Zhang, X. Zhu, D.D. Dorrell, Thermal runaway behavior during overcharge for large-format Lithium-ion batteries with different packaging patterns, *J. Energy Storage*. 25 (2019)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100811>
- [459] «P. Sun, X. Zhang, Lithium-ion battery degradation caused by overcharging at low temperatures, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 30 (2022)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2022.101266>
- [460] «G. Zhang, X. Wei, Unlocking the thermal safety evolution of lithium-ion batteries under shallow over-discharge, *J. Power Sources*. 521 (2022)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.230990>
- [461] «Y. Zheng, K. Qian, D. Luo, Y. Li, Q. Lu, B. Li, Y.B. He, X. Wang, J. Li, F. Kang, Influence of over-discharge on the lifetime and performance of LiFePO₄/graphite batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 30474–30483». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1039/c6ra01677d>
- [462] «R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, X. Feng, Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries, *Sci. Rep.* 6 (2016)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1038/srep30248>
- [463] «D. Wang, L. Zheng, X. Li, G. Du, Z. Zhang, Y. Feng, L. Jia, Z. Dai, Effects of Overdischarge Rate on Thermal Runaway of NCM811 Li-Ion Batteries, *Energies*. 13 (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/en13153885>
- [464] «Z. Wang, S. Xu, X. Zhu, H. Wang, L. Huang, J. Yuan, W. Yang, Effects of short-term over-discharge cycling on the performance of commercial 21,700 lithium-ion cells and the identification of degradation modes, *J. Energy Storage*. 35 (2021), 102257». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102257>
- [465] «L. Zhang, J. Liu, L. Du, X. Xu, Y. Ma, B. Qu, P. Fan, G. Yin, F. Yang, L. Zhu, Identifying the aging mechanism in multiple overdischarged LiCoO₂/mesocarbon microbeads batteries, *Ceram. Int.* (2021)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.130>
- [466] «M. Flügel, M. Kasper, C. Pfeifer, M. Wohlfahrt-Mehrens, T. Waldmann, Cu Dissolution during Over-Discharge of Li-Ion Cells to 0 V: A Post-Mortem Study, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021), 020506». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abdc5f>
- [467] «H. Wang, J. Liu, Z. Gu, Y. Zhu, Y. Fu, Z. Tao, Q. Zhang, Analysis of the thermal stability of a battery under overcharge and over-discharge, *J. Phys. Conf. Ser.* 2009 (2021)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2009/1/012022>
- [468] «M. Ma, Q. Duan, X. Li, J. Liu, C. Zhao, J. Sun, Q. Wang, Fault diagnosis of external soft-short circuit for series connected lithium-ion battery pack based on modified dual extended Kalman filter, *J. Energy Storage*. 41 (2021)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102902>
- [469] «A. Kriston, A. Pfrang, H. Doring, B. Fritsch, V. Ruiz, I. Adanouj, T. Kosmidou, J. Ungeheuer, L. Boon-Brett, External short circuit performance of Graphite-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and Graphite-LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cells at different external resistances, *J. Power Sources* 361 (2017) 170–181». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.06.056>
- [470] «Z. Chen, R. Xiong, J. Tian, X. Shang, J. Lu, Model-based fault diagnosis approach on external short circuit of lithium-ion battery used in electric vehicles, *Appl. Energy* 184 (2016) 365–374». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.10.026>
- [471] «M. Vyas, K. Pareek, S. Sapre, A. Garg, Single point diagnosis of short circuit abuse condition in lithium-ion battery through impedance data, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 18212–18221». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/er.6972>
- [472] «R. Yang, R. Xiong, W. Shen, X. Lin, Extreme learning machine-based thermal model for lithium-ion batteries of electric vehicles under external short circuit, *Engineering* 7 (3) (2021) 395–405». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.015>
- [473] «R. Yang, R. Xiong, S. Ma, X. Lin, Characterization of external short circuit faults in electric vehicle Li-ion battery packs and prediction using artificial neural networks, *Appl. Energy*. 260 (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114253>

- [474] «R. Yang, R. Xiong, H. He, Z. Chen, A fractional-order model-based battery external short circuit fault diagnosis approach for all-climate electric vehicles application, *J. Clean. Prod.* 187 (2018) 950–959». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.259>
- [475] «R. Yang, R. Xiong, W. Shen, Experimental Study on External Short Circuit and Overcharge of Lithium-ion Battery Packs for Electric Vehicles, in: *4th Int. Conf, Green Energy Appl.*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2020, pp. 1–6». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1109/ICGEA49367.2020.241506>
- [476] «L. Greve, C. Fehrenbach, Mechanical testing and macro-mechanical finite element simulation of the deformation, fracture, and short circuit initiation of cylindrical Lithium ion battery cells, *J. Power Sources* 214 (2012) 377–385.»
- [477] «J. Xu, B. Liu, D. Hu, State of charge dependent mechanical integrity behavior of 18650 lithium-ion batteries, *Sci. Rep.-UK* 6 (2016) 21829.»
- [478] «E. Sahraei, J. Campbell, T. Wierzbicki, Modeling and short circuit detection of 18650 Li-ion cells under mechanical abuse conditions, *J. Power Sources* 220 (2012) 360–372.»
- [479] «W. Li, Y. Xia, G. Chen, E. Sahraei, Comparative study of mechanical-electrical-thermal responses of pouch, cylindrical, and prismatic lithium-ion cells under mechanical abuse, *Sci. China Technol. Sc.* 61 (2018) 1472–1482.»
- [480] «C.H. Yuan, X. Gao, H.K. Wong, B. Feng, J. Xu, A multiphysics computational framework for cylindrical battery behavior upon mechanical loading based on LS-DYNA, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A1160–A1169.»
- [481] «J. Zhu, X. Zhang, E. Sahraei, T. Wierzbicki, Deformation and failure mechanisms of 18650 battery cells under axial compression, *J. Power Sources* 336 (2016) 332–340.»
- [482] «A. Perea, A. Paolella, J. Dube, D. Champagne, A. Mauger, K. Zaghbi, State of charge influence on thermal reactions and abuse tests in commercial lithium-ion cells, *J. Power Sources* 399 (2018) 392–397.»
- [483] «I. Avdeev, M. Gilaki, Structural analysis and experimental characterization of cylindrical lithium-ion battery cells subject to lateral impact, *J. Power Sources* 271 (2014) 382–391.»
- [484] «T.G. Zavalis, M. Behm, G. Lindbergh, Investigation of short-circuit scenarios in a lithium-ion battery cell, *J. Electrochem. Soc.* 159 (6) (2012) A848». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1149/2.096206jes>
- [485] «H. Wang, S. Simunovic, H. Maleki, J.N. Howard, J.A. Hallmark, Internal configuration of prismatic lithium-ion cells at the onset of mechanically induced short circuit, *J. Power Sources* 306 (2016) 424–430.»
- [486] «S.I. Tobishima, Lithium ion cell safety, in: N. Murata, K. Shinozaki, T. Kimura (Eds.), *Electroceramics in Japan Iii*, 2000, pp. 135–138.»
- [487] «H. Maleki, J.N. Howard, Internal short circuit in Li-ion cells, *J. Power Sources* 191(2009) 568–574.»
- [488] «W. Zhao, G. Luo, C.Y. Wang, Modeling nail penetration process in large-format Li-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A207–A2.»
- [489] «W. Cai, H. Wang, H. Maleki, J. Howard, E. Lara-Curzio, Experimental simulation of internal short circuit in Li-ion and Li-ion-polymer cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 7779–7783.»
- [490] «W.J. Lai, M.Y. Ali, J. Pan, Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery modules under various loading conditions, *J. Power Sources* 248 (2014) 789–808.»
- [491] «W.J. Lai, M.Y. Ali, J. Pan, Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery cells under compressive loading conditions, *J. Power Sources* 245 (2014) 609–623.»
- [492] «T. Kisters, E. Sahraei, T. Wierzbicki, Dynamic impact tests on lithium-ion cells, *Int. J. Impact Eng.* 108 (2017) 205–216.»
- [493] «Y.Y. Chen, S. Santhanagopalan, V. Babu, Y. Ding, Dynamic mechanical behavior of lithium-ion pouch cells subjected to high-velocity impact, *Compos. Struct.* 218 (2019) 50–59.»

- [494] «E. Sahraei, M. Kahn, J. Meier, T. Wierzbicki, Modelling of cracks developed in lithium-ion cells under mechanical loading, *RSC Adv.* 5 (2015) 80369–80380.»
- [495] «E. Sahraei, E. Bosco, B. Dixon, B. Lai, Microscale failure mechanisms leading to internal short circuit in Li-ion batteries under complex loading scenarios, *J. Power Sources* 319 (2016) 56–65.»
- [496] «M. Kim, G.Y. Han, K.J. Yoon, J.H. Park, Preparation of a trilayer separator and its application to lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 8302–8305.»
- [497] «J.Y. Han, H.H. Oh, K.J. Choi, B.R. Min, Characterization of poly(vinylidene fluoride) flat sheet membranes prepared in various ratios of water/ethanol for separator of Li-ion batteries: morphology and other properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 2653–2665.»
- [498] «A. Sheidaei, X.R. Xiao, X.S. Huang, J. Hitt, Mechanical behavior of a battery separator in electrolyte solutions, *J. Power Sources* 196 (2011) 8728–8734.»
- [499] «I. Avdeev, M. Martinsen, A. Francis, Rate- and temperature-dependent material behavior of a multilayer polymer battery separator, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 315–325.»
- [500] «J. Cannarella, X.Y. Liu, C.Z. Leng, P.D. Sinko, G.Y. Gor, C.B. Arnold, Mechanical properties of a battery separator under compression and tension, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F3117–F3122.»
- [501] «J.C. Chen, Y.D. Yan, T. Sun, Y. Qi, X.D. Li, Deformation and fracture behaviors of microporous polymer separators for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 14904–14914.»
- [502] «S. Kalnaus, Y. Wang, J.A. Turner, Mechanical behavior and failure mechanisms of Li-ion battery separators, *J. Power Sources* 348 (2017) 255–263.»
- [503] «X. Zhang, T. Wierzbicki, Characterization of plasticity and fracture of shell casing of lithium-ion cylindrical battery, *J. Power Sources* 280 (2015) 47–56.»
- [504] «L. Wang, S. Yin, Z. Yu, Y. Wang, T.X. Yu, J. Zhao, Z. Xie, Y. Li, J. Xu, Unlocking the significant role of shell material for lithium-ion battery safety, *Mater. Des.* 160 (2018) 601–610.»
- [505] «W. Tsutsui, in: Purdue University, 2017.»
- [506] «Xiaowei Zhang, in: Massachusetts Institute of Technology, 2017.»
- [507] «X.W. Zhang, E. Sahraei, K. Wang, Li-ion battery separators, mechanical integrity and failure mechanisms leading to soft and hard internal shorts, *Sci. Rep.-UK* 6 (2016) 9.»
- [508] «R. Zhao, J. Liu, J. Gu, Simulation and experimental study on lithium ion battery short circuit, *Appl. Energy.* 173 (2016) 29–39». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.016>
- [509] «K. Shen, Y. Mao, Y. Zheng, W. Yang, B. Wu, One-Dimensional Modeling and Experimental Analysis of Nail Penetration Thermal Runaway for Large Capacity Li-Ion Power Battery, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022), 040502»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac5cf0>
- [510] «L. Aiello, G. Gstrein, S. Erker, B. Kaltenegger, C. Ellersdorfer, W. Sinz, Optimized Nail for Penetration Test on Lithium-Ion Cells and Its Utilization for the Validation of a Multilayer Electro-Thermal Model, *Batteries.* 8 (2022)»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/batteries8040032>
- [511] «L. Peng, X. Kong, H. Li, X. Wang, C. Shi, T. Hu, Y. Liu, P. Zhang, J. Zhao, A Rational Design for a High-Safety Lithium-Ion Battery Assembled with a Heatproof-Fireproof Bifunctional Separator, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021)»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1002/adfm.202008537>
- [512] «Y. Galazutdinova, S. Ushak, M. Farid, S. Al-Hallaj, M. Grageda, Development of the inorganic composite phase change materials for passive thermal management of Li-ion batteries: Application, *J. Power Sources.* 491 (2021)»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229624>
- [513] «L. Chou, Y. Ye, H.K. Lee, W. Huang, R. Xu, X. Gao, R. Chen, F. Wu, C. Tsung, Y. Cui, Electrolyte-Resistant Dual Materials for the Synergistic Safety Enhancement of Lithium-Ion Batteries, *Nano Lett.* (2021)»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04568>

- [514] «S. Lott, B.S. Kotak, S. Barra, H.-G. Schweiger, Nail Penetration of Small Pouch Cells under Water: Investigation of Hydrofluoric Acid Formation in Dependence of the State of Charge, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021), 100505». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac285b>
- [515] «A.V. Shelke, J.E.H. Buston, J. Gill, D. Howard, K.C. Abbott, S.L. Goddard, E. Read, G.E. Howard, A. Abaza, B. Cooper, J.X. Wen, Characterizing and predicting 21700 NMC lithium-ion battery thermal runaway induced by nail penetration, *Appl. Therm. Eng.* 209 (2022), 118278». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118278>
- [516] «W.Q. Walker, G.A. Bayles, K.L. Johnson, R.P. Brown, D. Petrusenko, P.J. Hughes, D.T. Calderon, J.J. Darst, R.A. Hagen, B.A. Sakowski, J.P. Smith, K.I. Poast, E. C. Darcy, S.L. Rickman, Evaluation of Large-Format Lithium-Ion Cell Thermal Runaway Response Triggered by Nail Penetration using Novel Fractional Thermal Runaway Calorimetry and Gas Collection Methodology, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022), 060535». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac7897>
- [517] «Y. Liu, Y. Li, Y.G. Liao, M.C. Lai, Effects of state-of-charge and penetration location on variations in temperature and terminal voltage of a lithium-ion battery cell during penetration tests, *Batteries.* 7 (2021)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/batteries7040081>
- [518] «J. Xu, W. Mei, C. Zhao, Y. Liu, L. Zhang, Q. Wang, Study on thermal runaway mechanism of 1000 mAh lithium ion pouch cell during nail penetration, *J. Therm. Anal. Calorim.* 144 (2021) 273–284». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10149-4>
- [519] «S. Doose, W. Haselrieder, A. Kwade, Effects of the Nail Geometry and Humidity on the Nail Penetration of High-Energy Density Lithium Ion Batteries, *Batteries.* (2021) 1–14.»
- [520] «J. Wang, W. Mei, Z. Cui, D. Dong, W. Shen, J. Hong, H. Chen, Q. Duan, Q. Wang, J. Sun, Investigation of the thermal performance in lithium-ion cells during polyformaldehyde nail penetration, *J. Therm. Anal. Calorim.* 145 (2021) 3255–3268». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09853-y>
- [521] «G. Zhang, X. Wei, X. Tang, J. Zhu, S. Chen, H. Dai, Internal short circuit mechanisms, experimental approaches and detection methods of lithium-ion batteries for electric vehicles: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 141 (2021), 110790». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110790>
- [522] «F. Zhu, X. Du, J. Lei, L. Audisio, D. Sypeck, Experimental study on the crushing behaviour of lithium-ion battery modules, *Int. J. Crashworthiness.* 26 (2020) 598–607». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1080/13588265.2020.1766397>
- [523] «J. Zhang, L. Su, Z. Li, Y. Sun, N. Wu, The evolution of lithium-ion cell thermal safety with aging examined in a battery testing calorimeter, *Batteries.* 2 (2016) 1–9». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/batteries2020012>
- [524] «A.W. Golubkov, R. Planteu, P. Krohn, B. Rasch, B. Brunnsteiner, A. Thaler, V. Hacker, Thermal runaway of large automotive Li-ion batteries, *RSC Adv.* 8 (2018) 40172–40186». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1039/C8RA06458J>
- [525] «X. Feng, X. He, M. Ouyang, L. Lu, P. Wu, C. Kulp, S. Prasser, Thermal runaway propagation model for designing a safer battery pack with 25Ah LiNi_xCo_yMn_zO₂ large format lithium ion battery, *Appl. Energy.* 154 (2015) 74–91». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.118>
- [526] «J. Lamb, C.J. Orendorff, L.A.M. Steele, S.W. Spangler, Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 283 (2015) 517–523». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.081>
- [527] «H. Li, Q. Duan, C. Zhao, Z. Huang, Q. Wang, Experimental investigation on the thermal runaway and its propagation in the large format battery module with Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as cathode, *J. Hazard. Mater.* 375 (2019) 241–254». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.116>
- [528] «A. García, J. Monsalve-Serrano, R. Lago Sari, S. Martinez-Boggio, An optical investigation of thermal runaway phenomenon under thermal abuse conditions, *Energy Convers. Manag.* 246 (2021)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114663>

- [529] «M. Ouyang, M. Zhang, X. Feng, L. Lu, J. Li, X. He, Y. Zheng, Internal short circuit detection for battery pack using equivalent parameter and consistency method, *J. Power Sources*. 294 (2015) 272–283». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.087>
- [530] «Y. Pan, X. Feng, M. Zhang, X. Han, L. Lu, M. Ouyang, Internal short circuit detection for lithium-ion battery pack with parallel-series hybrid connections, *J. Clean. Prod.* 255 (2020)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120277>
- [531] «M.X. Zhang, J.Y. Du, L.S. Liu, J. Siegel, L.G. Lu, X.M. He, M.G. Ouyang, Internal short circuit detection method for battery pack based on circuit topology, *Sci. China Technol. Sci.* 61 (2018) 1502–1511». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1007/s11431-017-9299-3>
- [532] «M. Seo, T. Goh, M. Park, S.W. Kim, Detection method for soft internal short circuit in lithium-ion battery pack by extracting open circuit voltage of faulted cell, *Energies*. 11 (2018)». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.3390/en11071669>
- [533] «T. Cai, S. Pannala, A.G. Stefanopoulou, J.B. Siegel, Battery Internal Short Detection Methodology Using Cell Swelling Measurements, 2020». [Online]. Disponibile su: https://doi.org/10.0/Linux-x86_64.
- [534] «J. Hu, H. He, Z. Wei, Y. Li, Disturbance-Immune and Aging-Robust Internal Short Circuit Diagnostic for Lithium-Ion Battery, *IEEE Trans. Ind. Electron.* 69 (2022) 1988–1999»,. [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1109/TIE.2021.3063968>
- [535] «LG Chem - Product Specification - Rechargeable Lithium Ion Battery Model : INR 18650 M29 2850mAh».
- [536] «Samsung - Product Specification - Rechargeable Lithium Ion Battery Model : INR21700-50E 4900 mAh».
- [537] J. Wang *et al.*, «Investigation of the thermal performance in lithium-ion cells during polyformaldehyde nail penetration», *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 145, fasc. 6, pp. 3255–3268, set. 2021, doi: 10.1007/s10973-020-09853-y.
- [538] D. P. Finegan *et al.*, «Tracking Internal Temperature and Structural Dynamics during Nail Penetration of Lithium-Ion Cells», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, fasc. 13, p. A3285, ott. 2017, doi: 10.1149/2.1501713jes.
- [539] Y. Yang *et al.*, «Carbon oxides emissions from lithium-ion batteries under thermal runaway from measurements and predictive model», *J. Energy Storage*, vol. 33, p. 101863, gen. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.101863.
- [540] J. Diekmann, S. Doose, S. Weber, S. Münch, W. Haselrieder, e A. Kwade, «Development of a New Procedure for Nail Penetration of Lithium-Ion Cells to Obtain Meaningful and Reproducible Results», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, fasc. 9, p. 090504, mar. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab78ff.
- [541] C. Zhao, J. Sun, e Q. Wang, «Thermal runaway hazards investigation on 18650 lithium-ion battery using extended volume accelerating rate calorimeter», *J. Energy Storage*, vol. 28, p. 101232, apr. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101232.
- [542] «Batteries | Free Full-Text | An Experimental Investigation of Thermal Runaway and Gas Release of NMC Lithium-Ion Pouch Batteries Depending on the State of Charge Level». Consultato: 24 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.mdpi.com/2313-0105/8/5/41>
- [543] X. Feng *et al.*, «Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry», *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 294–301, giu. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.005.
- [544] Y. Li, L. Jiang, Z. Huang, Z. Jia, P. Qin, e Q. Wang, «Pressure Effect on the Thermal Runaway Behaviors of Lithium-Ion Battery in Confined Space», *Fire Technol.*, vol. 59, fasc. 3, pp. 1137–1155, mag. 2023, doi: 10.1007/s10694-022-01296-1.
- [545] «An optical investigation of thermal runaway phenomenon under thermal abuse conditions - ScienceDirect». Consultato: 24 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890421008396>

- [546] «Variation in capacity aging trend of lithium-ion cells regarding sudden death spread - ScienceDirect». Consultato: 25 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484724000660>
- [547] «Comparison of the consequences of state of charge and state of health on the thermal runaway behavior of lithium ion batteries - ScienceDirect». Consultato: 25 giugno 2024. [Online]. Disponibile su: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X23002347>
- [548] «R. Xiong, R. Yang, Z. Chen, W. Shen, F. Sun, Online Fault Diagnosis of External Short Circuit for Lithium-Ion Battery Pack, IEEE Trans. Ind. Electron. 67 (2020) 1081–1091». [Online]. Disponibile su: <https://doi.org/10.1109/TIE.2019.2899565>