



Ricerca di Sistema elettrico

## Test di sovraccarica su batterie di ultima generazione

C. Menale, F. D'Annibale, V. Sglavo, S. Constà, A. Scotini,  
M. Morlacca

## TEST DI SOVRACCARICA SU BATTERIE DI ULTIMA GENERAZIONE

C. Menale (TERIN-PSU-STMS), F. D'Annibale (TERIN-PSU-IPSE), S. Constà (TERIN-PSU-STMS), V. Sglavo (TERIN-PSU-STMS), A. Scotini (TERIN-PSU-ABI), M. Morlacca (TERIN-PSU-IPSE)

Aprile 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Work package: Mobilità

Linea di attività: LA 2.2 - Accumuli elettrochimici automotive: test di abuso elettrico e invecchiamento e sviluppo di sistemi per il controllo termico – avvio test e realizzazione dispositivo

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Maria Pia Valentini, ENEA

Si ringrazia la dott.ssa Livia Della Seta (TERIN-PSU-ABI) per le analisi al SEM.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PRIMA FASE: PROVE DI ABUSO IN CAMPO APERTO.....	5
2.1 CELLE CON ANODO IN GRAFITE NON PROTETTE.....	6
2.2 CELLE CON ANODO IN GRAFITE PROTETTE.....	11
2.3 CELLE CON ANODO $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .....	13
3 SECONDA FASE: TEST IN CAMERA CLIMATICA.....	25
3.1 CELLE CON ANODO IN GRAFITE NON PROTETTE.....	27
3.2 CELLE CON ANODO $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .....	30
4 ANALISI DI CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE CON ANODO IN GRAFITE.....	35
4.1 CONTROLLO RADIOGRAFICO.....	35
4.2 ANALISI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE.....	37
5 TEST SUI DISPOSITIVI DI PROTEZIONE DELLE CELLE CON ANODO IN GRAFITE.....	42
5.1 TEST SUL DISPOSITIVO PTC.....	44
6 CONCLUSIONI.....	50
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	51
8 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	51

## Sommario

L'attività in oggetto è finalizzata ad un approfondimento dell'abuso elettrico di sovraccarica su celle agli ioni di litio con due differenti chimiche anodiche: celle con anodo in grafite e celle con anodo in Litio Titanato Ossido (LTO). Le batterie con anodo LTO sono una tecnologia di ultima generazione orientata all'utilizzo per la ricarica rapida.

Una prima fase dell'attività sperimentale ha previsto test di abuso presso un campo prove antincendio (impianto FARO): questa fase si è resa necessaria per un'analisi preliminare del comportamento delle celle sottoposte a sovraccarica. Una seconda fase dell'attività sperimentale è stata, poi, eseguita in una camera climatica realizzata appositamente per test di abuso al fine di lavorare in condizioni ambiente controllate. È stato utilizzato un contenitore strumentato per monitorare i parametri necessari e per evitare la dispersione di parti meccaniche in seguito ad un'eventuale esplosione.

Le celle con anodo LTO, sebbene siano considerate batterie intrinsecamente più sicure, hanno subito venting o sono esplose (thermal runaway) nel corso dei test. Contrariamente, con le celle con anodo in grafite non si sono avuti eventi esplosivi: le celle non si sono incendiate e non si è mai verificato venting.

Un'analisi radiografica ha rilevato la presenza di dispositivi di protezione al polo positivo, anche nelle celle definite dal produttore "non protette". Tali dispositivi hanno evitato che la sovraccarica della cella potesse causare una thermal runaway. Alcune celle sono state aperte per poter estrarre tali dispositivi ed analizzarli in un loop sperimentale dedicato.

Inoltre, alcune celle con anodo in grafite sono state analizzate al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) per evidenziare eventuali variazioni morfologiche della struttura dovute all'abuso: le analisi non hanno rilevato variazioni significative.

## 1 Introduzione

Secondo quanto previsto nel piano dei Trasporti 2050, la mobilità sostenibile dovrebbe portare a una riduzione del 60% delle emissioni di gas serra rispetto al 1999, obiettivo che sembra possibile raggiungere solo attraverso la progressiva sostituzione del parco veicoli a motore endotermico con veicoli 100% elettrici e ibridi. Insieme alla vita delle batterie e alle loro performance, la sicurezza riveste un ruolo fondamentale per garantire la diffusione dell'elettromobilità.

La sovraccarica è una comune modalità di guasto di batterie agli ioni di Litio. Generalmente è causata da un malfunzionamento del sistema di controllo della carica, da un'inappropriata progettazione del Battery Management System (BMS) oppure da un differente comportamento delle celle l'una dall'altra all'interno di un pacco batteria. Sono numerosi gli incidenti riportati negli ultimi anni che hanno visto coinvolti sistemi di accumulo e che sono stati causati da una sovraccarica delle batterie.

Sono state selezionate per i test di overcharge due tipologie di batterie agli ioni di litio con differente chimica anodica: batterie con anodo in grafite e batterie con anodo  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). Queste batterie sono state sottoposte a test di sovraccarica:

- in una prima fase presso un campo prove antincendio (IMPIANTO FARO) monitorando con termocoppie, termocamera, telecamera veloce e ciclatore;
- in una seconda fase in una camera climatica dedicata ai test di abuso e per tale motivo dotata di dispositivi di protezione che intervengono in caso di incendio/esplosione.

Alcune celle con anodo in grafite sono state sottoposte a test di caratterizzazione per meglio evidenziare i fenomeni occorsi durante la sovraccarica. Inoltre, rilevata la presenza di dispositivi di protezione a bordo cella, sono stati eseguiti test al fine di analizzare la risposta del PTC (Positive Temperature Coefficient) in condizioni di abuso con un set-up sperimentale dedicato.

## 2 Prima fase: prove di abuso in campo aperto

Le prove di overcharge sono state eseguite presso un campo prove antincendio: l'impianto FARO, sito nel C.R. Casaccia, è stato realizzato con l'obiettivo di consentire l'esecuzione di prove di abuso su celle e pacchi batterie, in sicurezza. Si sviluppa su una superficie di circa 900 mq ed è dotato di: impianti per la gestione dei test di abuso, sala controllo e magazzini.



**Figura 1** Impianto FARO (a sinistra) e cella (modello NCR18650B) durante il test (a destra)

Le celle sono testate all'interno di un box antiproiettile e il monitoraggio viene eseguito con:

- Una termocamera ad infrarossi: modello Flir S60,  $T_{\text{max}}$ : 1500°C, Sensibilità termica: <math><0.1^\circ\text{C}</math>, Precisione:  $\pm 2^\circ\text{C}$  o  $\pm 2\%$ ;
- 3 termocoppie calibrate, tipo K (precisione  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) posizionate su ciascuna cella testata;
- Una telecamera veloce: modello Redlake MotionPro Y3S1-M, velocità 3000 fps @ 1280 x 1024;

- uno chassis “CompactDAQ” della National Instruments con un modulo per termocoppie (24 bit ADC, 16 canali) e un modulo per i voltaggi (16 bit ADC, 32 canali);
- un sistema d’acquisizione dati realizzato in LabVIEW.

Le apparecchiature sono descritte più nel dettaglio nel rapporto tecnico “Attività preliminari per la realizzazione dei test di laboratorio su accumuli elettrochimici per autotrazione e definizione di indicatori dello SoH delle singole celle” [1].

Le celle sono sottoposte a 3 cicli standard preliminari di carica/ scarica con il ciclatore Eltra E-8094, (voltaggio nominale 3.6 ÷ 6V, corrente 0 ÷ 280A) fino a carica completa (Stato di Carica = 100%). Successivamente i test di abuso vengono eseguiti in campo con il ciclatore portatile Eltra E-8325 (voltaggio 0 ÷ 18V, corrente massima in carica 80A e corrente massima in scarica 150A).

Presso il campo prove sono state testate:

- **celle commerciali con anodo in grafite non protette (NCR18650B), paragrafo 2.1;**
- **celle commerciali con anodo in grafite protette (NCR18650B), paragrafo 2.2;**
- **celle con anodo LTO (LTO40120), paragrafo 2.3.**

Le celle con anodo in grafite protette si differenziano da quelle non protette per la presenza al catodo del PCB (Printed Circuit Board): un circuito stampato che protegge la cella dalla sovraccarica, dalla sovra-scarica e dal cortocircuito. Si tratta, quindi, di una protezione attiva della cella.

Il comportamento delle celle **non protette** sottoposte ad abuso, il successivo controllo radiografico (paragrafo 4.1) ed infine l’apertura delle celle stesse (paragrafo 5), hanno messo in evidenza la presenza di dispositivi di protezione posizionati in corrispondenza del catodo. Si tratta nello specifico di due dispositivi di protezione passiva:

- Il PTC (Positive Temperature Coefficient): è un dispositivo a forma di disco costituito da un materiale con un coefficiente termico di espansione positivo. Si tratta di una membrana costituita da una matrice di polietilene nella quale sono dispersi materiali conduttivi. In caso di sovracorrente, come accade nel caso di un cortocircuito esterno, il polimero si riscalda e si espande. L’espansione del polimero provoca l’aumento della resistività elettrica del PTC e la diminuzione del flusso di corrente all’interno della cella. Nel caso in cui venga rimosso il cortocircuito esterno, il PTC può raffreddarsi e ritornare allo stato iniziale, provocando la diminuzione della resistenza della cella e, di nuovo, il regolare passaggio di corrente.
- Il CID (Current Interrupt Device): è un interruttore meccanico incorporato in testa alla cella, nella stessa posizione del PTC, ed è collegato alla linguetta dell’elettrodo positivo e al terminale positivo della cella. Nel caso di eccessivo aumento della pressione interna durante la fase di carica, il CID interrompe il collegamento tra il terminale e l’elettrodo positivo, aprendo il circuito e ostacolando la ulteriore carica, prevenendo la Sovraccarica e, quindi, l’inizio del runaway della cella, impedendone così la rottura catastrofica.

Sintetizzando: su tutte le celle non protette sono comunque presenti dispositivi di protezione passiva (CID e PTC); sulle celle protette, in aggiunta ai dispositivi di protezione passiva, ci sono circuiti stampati (PCB) che intervengono attivamente nella protezione della cella.

Nei successivi paragrafi verranno descritti i risultati ottenuti sulle 3 tipologie di celle testate (paragrafo 2.1 - 2.3).

## 2.1 Celle con anodo in grafite non protette

Sulle celle commerciali NCR18650B non protette, le cui specifiche sono riportate in Tabella 1 sono stati eseguiti 5 test di sovraccarica con correnti pari a:

- 1,6 A (ovvero 0,5 C) su 1 cella.
- 3,2 A (ovvero 1 C) su 1 cella [SAE J2464:2009];
- 9,6 A (ovvero 3 C) su 3 celle; poiché nel datasheet fornito dal produttore non ci sono indicazioni sulla corrente massima, si prende una corrente di carica pari a 3 C, secondo quanto indicato dallo standard SAE J2464:2009.

L'elenco dei test con un riepilogo dei risultati ottenuti è riportato in Tabella 2.

**Tabella 1 specifiche della cella NCR18650B**

Items	Specifications	Notes
Rated Capacity (Minimum)	3200mAh	0.65A discharge at 20°C
Nominal Capacity (Minimum)	3250 mAh	0.65A discharge at 25°C
Nominal Capacity (Typical)	3350mAh	Reference only
Nominal Voltage	3.6 V	0.65A discharge
Discharging End Voltage	2.5V	
Charging Current (Std.)	1.62A	
Charging Voltage	4.20 ± 0.03V	
Charging Time (Std.)	4.0 hours	
Continuous Discharging Current (Max.)	4.87A	0 ~ +40 °C
Internal Resistance	less than 100mΩ	AC Impedance 1 kHz
Weight	less than 48.5g	
Operating Temperature - Charge	0 ~ +40°C	
Operating Temperature - Discharge	-20 ~ +60°C	
Storing Conditions - less than 1 month	-20 ~ +50°C	Percentage of recoverable capacity 80%
Storing Conditions - less than 3 months	-20 ~ +45°C	Percentage of recoverable capacity 80%
Storing Conditions - less than 1 year	-20 ~ +20°C	Percentage of recoverable capacity 80%

**Tabella 2 Riepilogo dei risultati ottenuti dai test di overcharge su celle agli ioni di litio con anodo in grafite eseguiti presso l'impianto FARO.**

Numero di cella	Corrente di sovraccarica	Temperatura iniziale (T <sub>0</sub> )	Durata della sovraccarica	Temperatura massima (T <sub>max</sub> )	ΔT=T <sub>max</sub> -T <sub>0</sub>	SOC%
1	9.6 A	17.9 °C	251 s	72.4 °C	54.5 °C	120.7
2	9.6 A	17.3 °C	252 s	66.8 °C	49.5 °C	120.7
3	9.6 A	22.5 °C	271 s	63.2 °C	40.7 °C	122.3
4	3.2 A	19.3 °C	781 s	42 °C	22.7 °C	120.9
5	1.6 A	18.3 °C	1931 s	37 °C	18.7 °C	124.9

Al ridursi della corrente di sovraccarica la temperatura massima raggiunta tende ad abbassarsi in maniera significativa. Con una corrente di 1.6 A (1C) si raggiunge una temperatura massima di 37°C; con una corrente di 9.6 A (3C) si superano sempre i 60°C.

A parità di corrente di sovraccarica si sono registrate temperature massime variabili.

Per una corrente di sovraccarica pari a 3C (cella n.1, 2 e 3) tra un test ed un altro si registrano variazioni di temperatura significative tra la temperatura di inizio e fine test: nel primo test si è avuto un incremento di temperatura pari a 54.5 °C, nel secondo test di 49.5 °C e nel terzo di 40.7 °C. Tra la prima e la terza prova c'è una differenza della temperatura massima raggiunta di circa 9°C. Ciò dimostra che nelle stesse condizioni di abuso, le batterie possono dar luogo a comportamenti talvolta non ripetibili.

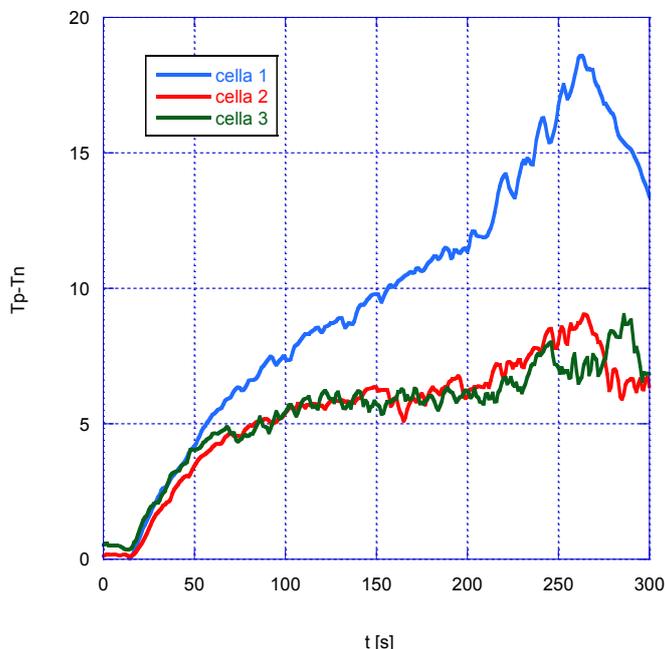
Inoltre, anche le differenze di temperatura tra anodo e catodo variano considerevolmente tra un test e l'altro, a parità di corrente di sovraccarica (9.6 A). Ciò è messo in evidenza nella Figura 2 in cui è riportata la variazione di temperatura tra anodo e catodo durante i test: per la cella n.1 si registra un ΔT massimo di 18.6 °C, mentre per le celle 2 e 3 il ΔT massimo registrato tra i due poli è di 9 °C.

Nella Tabella 2 sono riportati gli stati di carica (SOC %) raggiunti in ciascun test.

Le celle, definite dal produttore non protette, come già evidenziato nel paragrafo 2, sono in realtà dotate di un Current Interrupt Device (CID), un interruttore meccanico che, nel caso di eccessivo aumento della pressione interna durante la fase di carica, interrompe il collegamento tra il terminale e l'elettrodo positivo. Le batterie testate hanno mostrato un graduale aumento di temperatura durante la sovraccarica fino all'intervento del CID, che ha staccato il circuito in tutti i casi in corrispondenza di un repentino aumento di

tensione. Dopo l'apertura del circuito in nessun caso è stato possibile ripristinare il funzionamento della cella: in tutti i casi a valle del test di abuso, la tensione misurata ai capi della cella è risultata pari a 0 V.

Il SOC% raggiunto, prima dell'intervento del CID, è molto simile nei diversi test: anche al variare della corrente non si registrano variazioni significative del massimo SOC% registrato.



**Figura 2 Differenza di temperatura tra polo positivo e negativo durante i test di sovraccarica su 3 celle Panasonic. Corrente di sovraccarica pari a 9.6 A (3C).**

Nelle figure di seguito (Figura 3, Figura 4, Figura 5, Figura 7 e Figura 8) sono riportati per ciascun test, gli andamenti delle temperature in funzione del tempo durante la sovraccarica, in tre differenti punti (anodo, centro della cella e catodo) e gli andamenti di tensione e corrente. In tutti i test si è verificato un improvviso innalzamento della tensione, che ha raggiunto il valore di soglia massimo (ovvero 18 V) in pochi secondi.

In tutti i test di sovraccarica si ha evidenza di una temperatura più alta raggiunta in prossimità del terminale positivo: qui sono collocati i dispositivi di protezione passiva (CID e PTC). L'aumento di temperatura potrebbe essere connesso all'aumento della resistenza al passaggio di corrente dovuto alla presenza di tali dispositivi.

Tale distribuzione di temperatura nella cella è evidente anche dalle termografie, riportate in Figura 6: la temperatura superficiale della cella non è uniforme ed è più calda in prossimità del polo positivo.

Per correnti di sovraccarica più basse (1C e 0.5 C), la temperatura della cella durante il test tende a rimanere più uniforme (come è evidente dai grafici riportati in Figura 7 a e Figura 8 a).

Per la cella n. 3 l'andamento delle temperature in funzione del tempo ha messo in evidenza che la temperatura del polo positivo rimane più alta rispetto alle altre temperature registrate, con eccezione dell'ultima fase della sovraccarica, quando la temperatura del centro della cella tende ad avvicinarsi e sovrapporsi a quella del polo positivo (Figura 5). Con il tempo si amplifica invece la differenza di temperatura tra catodo e anodo in tutti i test con corrente di sovraccarica pari a 9A.

### Cella n.1

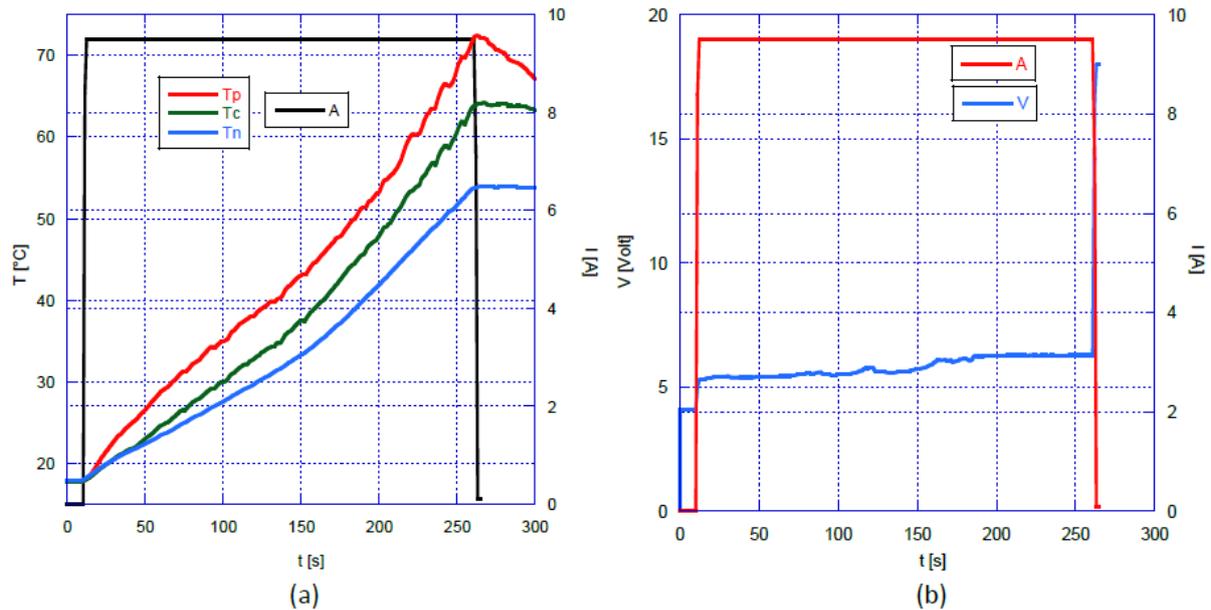


Figura 3 Sovraccarica 3C, cella n.1: (a) le temperature monitorate con termocoppie al polo positivo ( $T_p$ ), al centro della cella ( $T_c$ ) e al polo negativo ( $T_n$ ), (b) tensione e corrente alimentate.

### Cella n.2

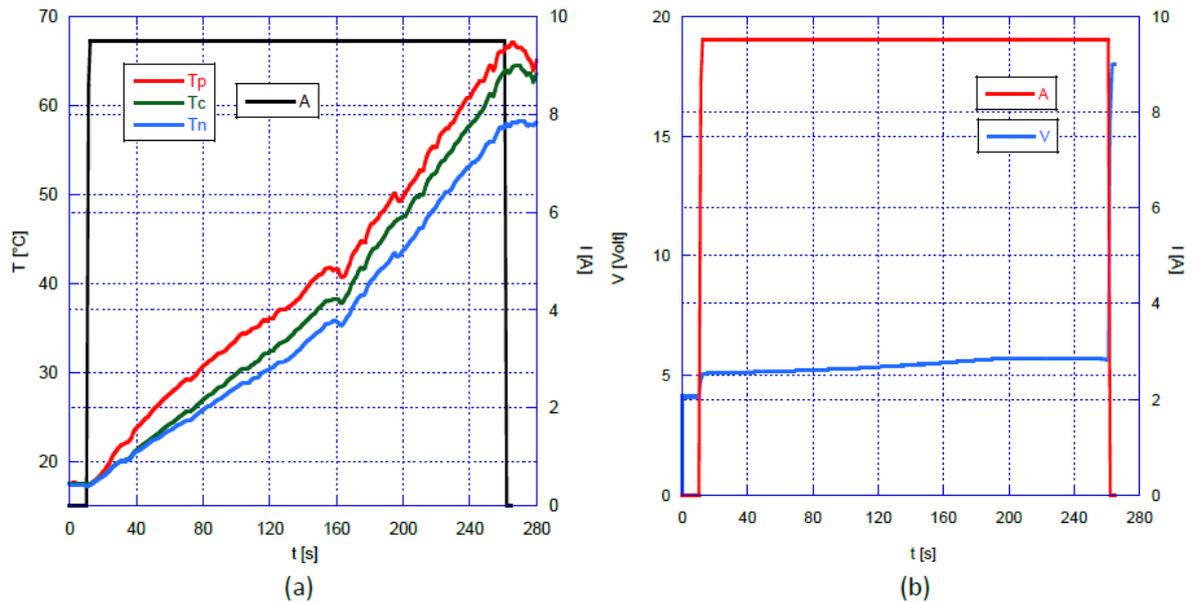


Figura 4 Sovraccarica 3C, cella n.2: (a) le temperature monitorate con termocoppie al polo positivo ( $T_p$ ), al centro della cella ( $T_c$ ) e al polo negativo ( $T_n$ ), (b) tensione e corrente alimentate.

Cella n.3

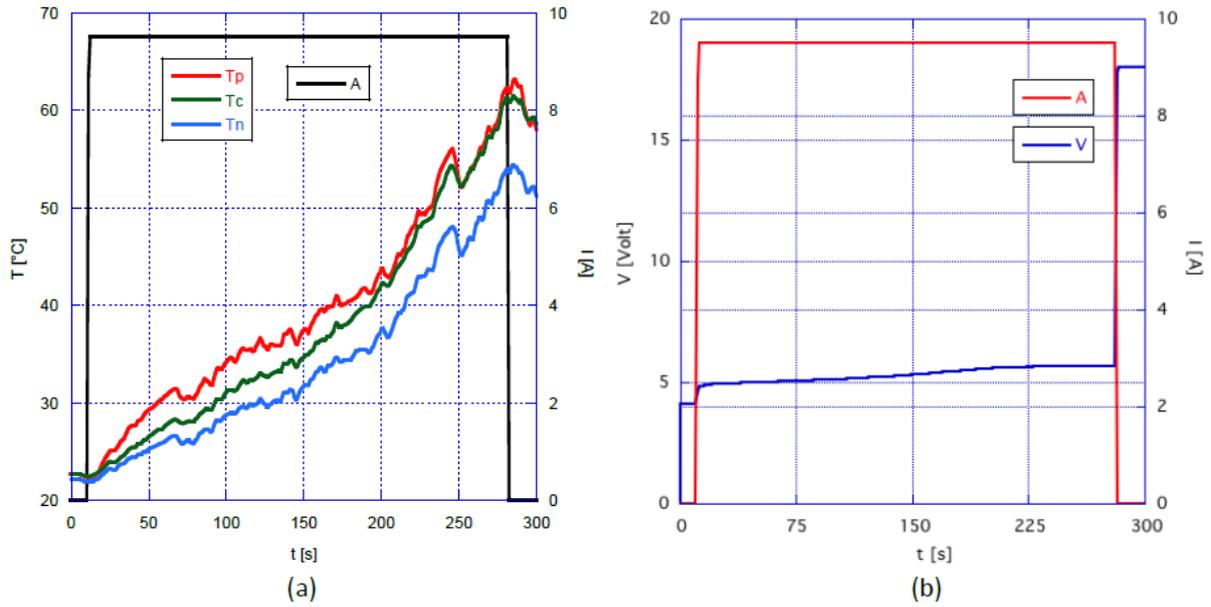


Figura 5 Sovraccarica 3C, cella n.3: a sinistra le temperature monitorate con termocoppie al polo positivo ( $T_p$ ), al centro della cella ( $T_c$ ) e al polo negativo ( $T_n$ ), a destra tensione e corrente alimentate.

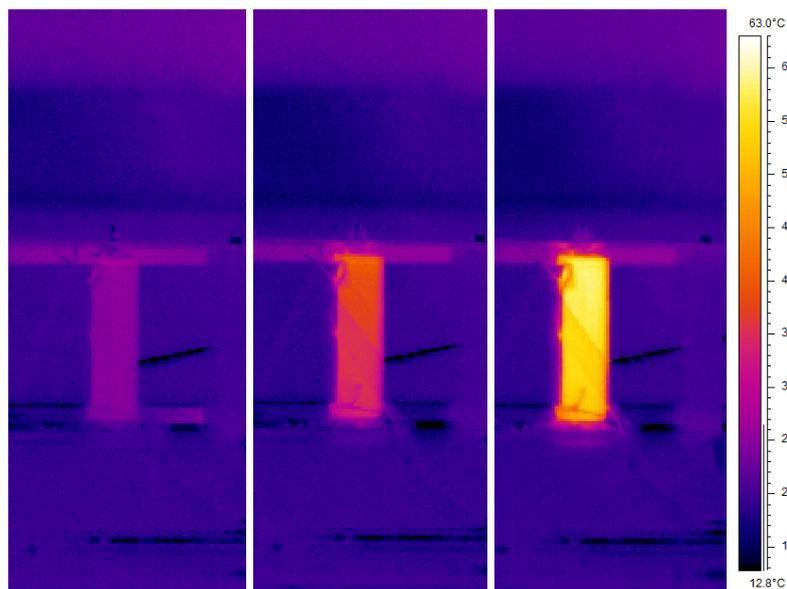


Figura 6 termografia della cella dopo i seguenti tempi  $t$ : a sinistra dopo 27 s, al centro dopo 149 s, a destra dopo 286 s.

#### Cella n.4

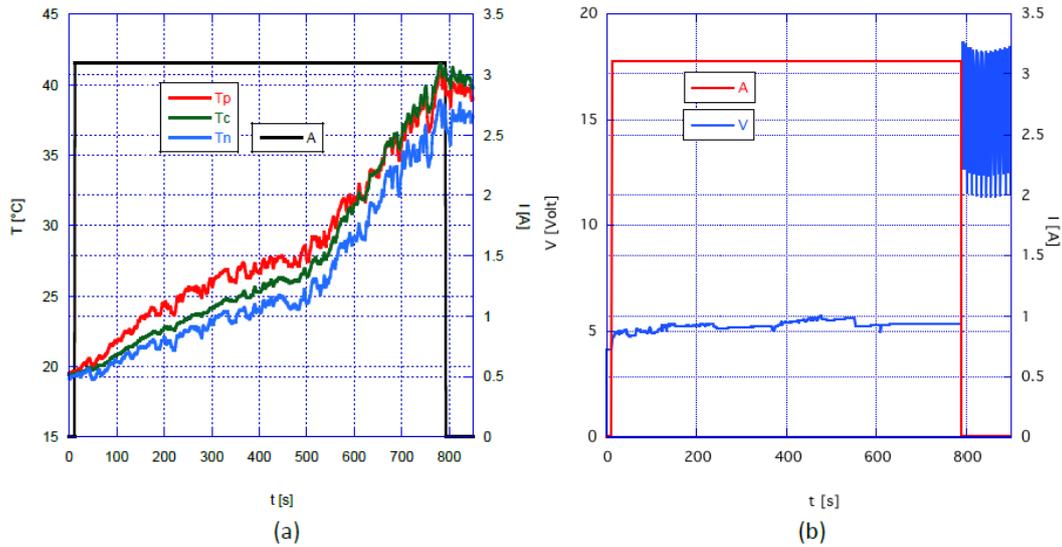


Figura 7 Sovraccarica 1C, cella n.4: a) le temperature monitorate con termocoppie al polo positivo (Tp), al centro della cella (Tc) e al polo negativo (Tn), b) tensione e corrente alimentate.

#### Cella n.5

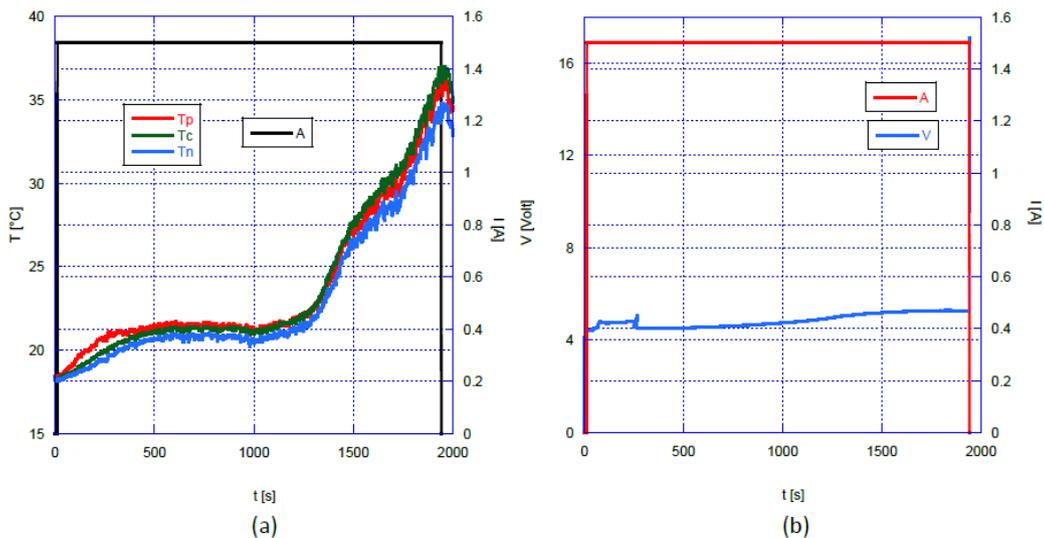


Figura 8 Sovraccarica 0.5C, cella n.5: a) le temperature monitorate con termocoppie al polo positivo (Tp), al centro della cella (Tc) e al polo negativo (Tn), b) tensione e corrente alimentate.

Le celle abusate sono state sottoposte ad un controllo radiografico per individuare eventuali disuniformità macrostrutturali dovute all'abuso elettrico (paragrafo 4.1).

### 2.2 Celle con anodo in grafite protette

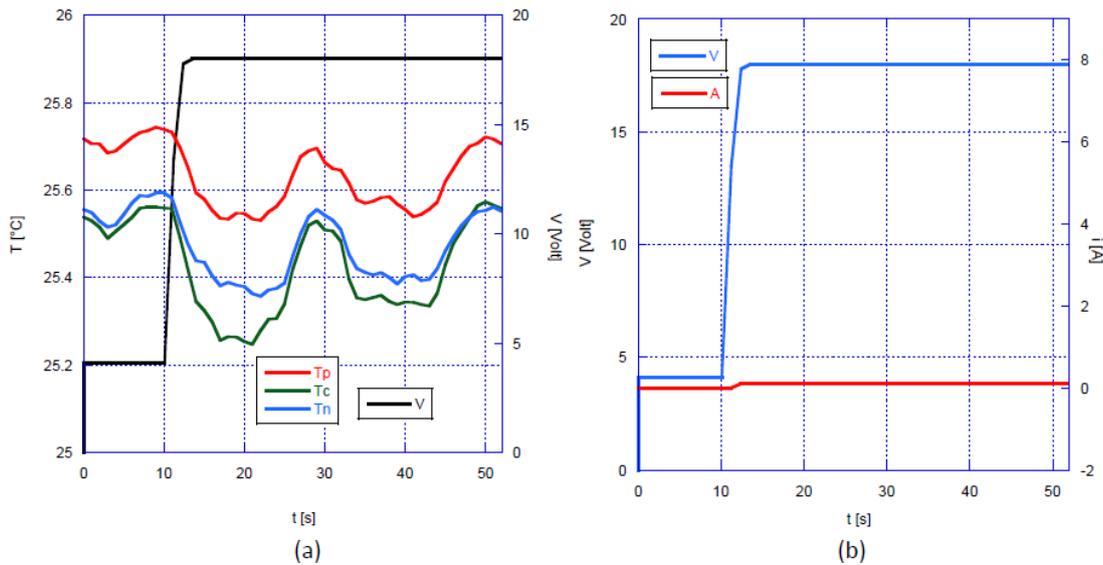
Sulla cella commerciale NCR18650B protetta e dotata, quindi, di un circuito stampato (PCB) di protezione, sono stati eseguiti test di abuso per verificare l'efficacia nell'intervento di tale dispositivo di protezione alla sovraccarica della cella. Nello specifico, la cella è stata caratterizzata con 3 cicli di carica e scarica. Nell'ultimo ciclo la cella ha raggiunto un SOC pari al 100% ed è stata, poi, sottoposta ad abuso.

Sono stati eseguiti 3 test di sovraccarica sulla medesima cella:

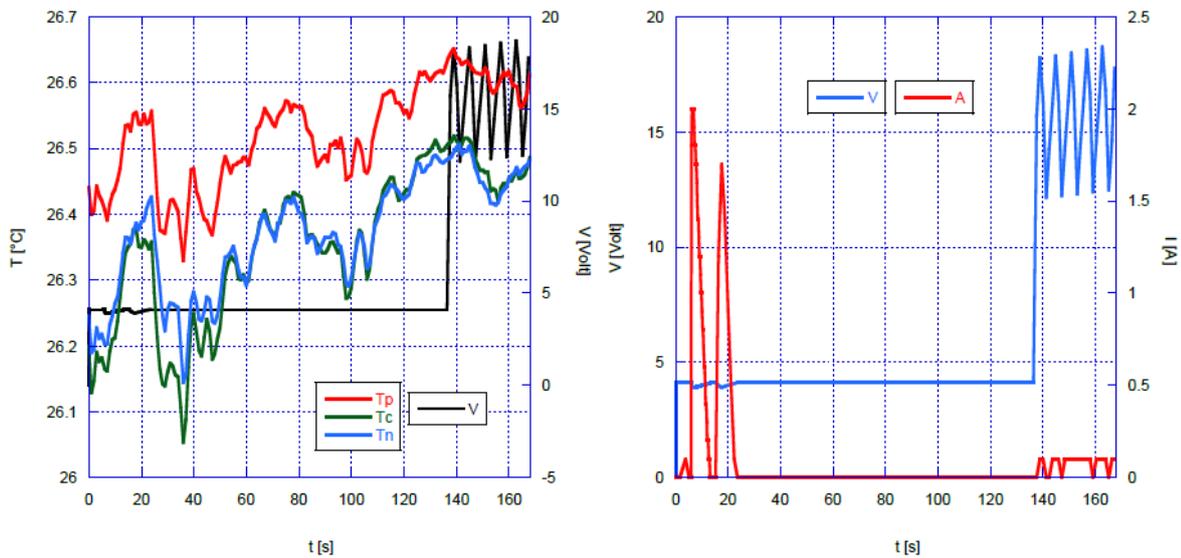
- carica con corrente di 9.5A (3C),  $V_{max}$  imposto al ciclatore pari a 18V (limite dello strumento);
- carica con corrente di 3.2A (1C),  $V_{max}$  imposto al ciclatore pari a 6V;
- scarica con corrente di 3.2A (1C) fino all'80% di carica e successiva carica con corrente 3.2A (1C).

In tutti e 3 i test è intervenuto il PCB impedendo alla cella, già carica, di assorbire ulteriore corrente ed evitando, quindi, che la cella subisse danni irreversibili.

Nelle celle “non protette” l’intervento dei dispositivi passivi di protezione ha comportato un’apertura del circuito delle celle stesse e, quindi, l’impossibilità di ripristinarne il funzionamento. Al contrario, nella cella protetta, durante i primi due test di sovraccarica non si è avuta apertura del circuito, ma semplicemente la cella non ha più assorbito corrente quando il PCB è intervenuto; è stato, poi, possibile scaricare la cella e portarla ad un SOC dell’80% per ripetere l’ultimo test di sovraccarica partendo da uno stato di carica differente.



**Figura 9 Sovraccarica 3C, Cella Protetta,  $V_{max} = 18$  V: a sinistra le temperature monitorate con termocoppie al polo positivo ( $T_p$ ), al centro della cella ( $T_c$ ) e al polo negativo ( $T_n$ ), a destra tensione e corrente alimentate.**



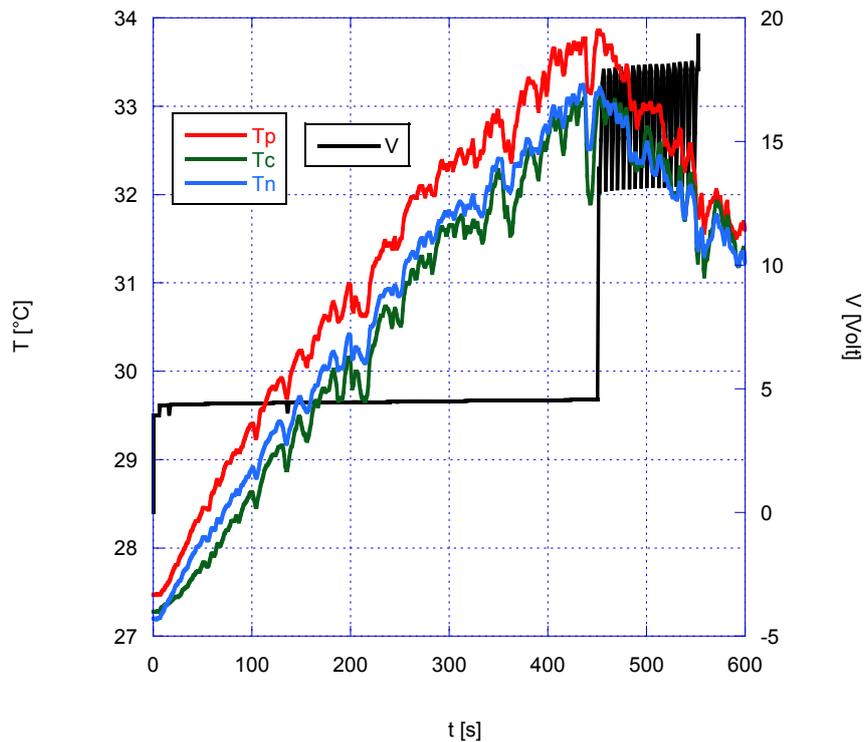
**Figura 10 Sovraccarica 1C, Cella Protetta,  $V_{max} = 6$  V: a sinistra le temperature monitorate con termocoppie al polo positivo ( $T_p$ ), al centro della cella ( $T_c$ ) e al polo negativo ( $T_n$ ), a destra tensione e corrente alimentate.**

In Figura 9b e Figura 10 si evidenzia che, indipendentemente dal limite di tensione massimo imposto al ciclatore (nel primo caso 18V, nel secondo caso 6V), la tensione massima della cella tende a raggiungere un picco massimo di 18V prima che le protezioni portino ad un azzeramento della corrente erogata. La corrente si azzerava completamente nel primo caso (carica 3C, Figura 9b) dopo poco più di 50 secondi, nel secondo caso (carica 1C, Figura 10) dopo circa 170 s.

Da Figura 9b si evince che le protezioni agiscono fin dall'inizio della sovraccarica limitando fortemente la corrente erogata (circa 0,1 A) rispetto a quella imposta (9,5 A).

Dalla Figura 10b si nota che la corrente imposta non viene mai erogata dalla cella: la cella, solo nella fase iniziale, riesce a raggiungere un picco di circa 2 A.

Nell'ultimo test eseguito (Figura 11), la cella è stata scaricata fino a raggiungere un SOC dell'80% ed è stata, poi, nuovamente sottoposta ad una sovraccarica con corrente 1C (3,2 A): dopo circa 450 s, quando la tensione ha raggiunto ancora una volta il picco massimo di 18 V, le protezioni della cella sono nuovamente intervenute e la cella non è stata più alimentata.



**Figura 11 sovraccarica con corrente di 3.2A (1C), SOC iniziale 80%**

### 2.3 Celle con anodo $Li_4Ti_5O_{12}$

Le celle LTO40120 (Figura 12), le cui specifiche sono riportate in Tabella 3, sono state caratterizzate con 3 cicli di carica e scarica. Nell'ultimo ciclo le celle raggiungono un SOC pari al 100% e vengono, poi, sottoposte ad abuso.

Sono stati eseguiti test di sovraccarica su 3 celle LTO40120 con correnti pari a:

- 10 A (1 C) fino ad esplosione [SAE J2464:2009]
- 40 A (4C), ossia la massima corrente indicata dal produttore, fino ad esplosione [SAE J2464:2009]
- 80 A (8C) fino ad esplosione. In questo caso la condizione peggiore di abuso si ottiene seguendo le indicazioni degli standard UN38.3:2015, IEC 62281:2016 RLV, ovvero utilizzando una corrente di carica pari a 2 volte quella massima indicata dal produttore (vedi Tabella 3).

L'elenco dei test con un riepilogo dei risultati ottenuti è riportato in Tabella 4.



Figura 12 Cella LTO40120 da 10 Ah: collettori di corrente posizionati entrambi nella parte superiore.

Tabella 3 specifiche della cella LTO40120

<b>Specifiche elettriche</b>	<b>Valori</b>
Rated Capacity	10000mAh min, 10020mAh typ.
Nominal Voltage	2.4V
Watt-Hour Rating	24Wh
Max. Operating Voltage Range	1.60V to 2.80V
Max. Charge Voltage	2.80V $\pm$ 50mV
Max. DisCharge Cut-off	1.60V $\pm$ 50mV
Internal Impedance	<10m $\Omega$
Expected Cycle Life @ (0.5C/0.5C)@ 25 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C	>10000 cycles
<b>Caratteristiche di carica/scarica</b>	<b>Valori</b>
Standard Charge	5A/0.5C (charge time appr: 2.5h)
Fast Charge	40A/4C (charge time appr: 0.4h)
Standard Discharge	5A/0.5C
Max. Continuous Discharge Current	40A/4C
Peak Discharge Current	100A
<b>Condizioni ambiente</b>	<b>Valori</b>
Charge Temp. Range	-20 to +50 $^{\circ}$ C
Discharge Temp. Range	-35 to +75 $^{\circ}$ C
Storage Temp. Range	1 year at -10 to +20 $^{\circ}$ C >70% 3 moths at -10 to +45 $^{\circ}$ C >70%
Humidity	60 $\pm$ 25%RH
<b>Dimensioni</b>	<b>Valori</b>
Diameter	40 mm
Length	120 mm
Weight	280 $\pm$ 10g

**Tabella 4 Riepilogo dei risultati ottenuti dai test di overcharge su celle agli ioni di litio con anodo LTO eseguiti presso l'impianto FARO.**

Numero di cella	Corrente di sovraccarica	Durata della sovraccarica	Temperatura iniziale ( $T_0$ )	Temperatura massima ( $T_{max}$ )	$\Delta T = T_{max} - T_0$	SOC %
1	10 A	1816 s	24.7 °C	414 °C	389.3 °C	149.9
2	40 A	373 s	25 °C	500 °C	475 °C	141.3
3	80 A	231 s	26.3 °C	550 °C	523.7 °C	136.8

In nessun caso sono intervenuti dispositivi di protezione e la cella ha continuato a sovraccaricarsi fino a venting/rottura e/o esplosione. Le celle con anodo LTO sottoposte ad overcharge hanno subito tutte un copioso rilascio di gas e, con elevate correnti di scarica, si è verificata una vera e propria esplosione della cella. Il Massimo SOC% raggiunto tende ad aumentare al ridursi della corrente di sovraccarica in maniera decisamente più evidente rispetto a quanto registrato con le celle con anodo in grafite. Con basse correnti di carica si è raggiunto un SOC% di circa 150.

Di seguito sono mostrati e commentati i risultati ottenuti durante i test di sovraccarica sulle celle con anodo in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  al variare della corrente di sovraccarica.

#### **Cella 1**

La cella 1, sottoposta ad una sovraccarica con corrente 10 A, ha avuto un comportamento all'abuso che ha visto il susseguirsi di 4 fasi (Figura 13):

- Fase 1: da 0 a 1816 s. La cella ha subito un graduale aumento di temperatura fino a raggiungere 82°C in 1816 s, istante in cui si è avuto un repentino aumento della tensione fino a 18 V (vedi Figura 14 e Figura 13) e si è verificato il venting della cella, che ha generato una contropressione sul supporto. Nello stesso istante è avvenuta l'espulsione dell'involucro esterno della cella, mentre il corpo centrale è rimasto sul supporto (Figura 15). L'involucro è arrivato a circa 3 metri dal supporto dove è stata allocata la cella per il test (Figura 16 e Figura 17). I cavi di ciclatore e le termocoppie si sono staccati dalla batteria.
- Fase 2: da 1816 s a 2380 s. È proseguito il monitoraggio tramite termocamera del corpo centrale della cella (non più alimentata dal ciclatore). La temperatura del corpo centrale, rimasto sul supporto, è aumentata fino a raggiungere una temperatura massima di 120°C circa, valore intorno al quale ha iniziato ad oscillare. Questa fase è durata per circa 10 minuti (Figura 13).
- Fase 3: da 2380 s a 2410 s. Il corpo centrale della batteria al termine della fase 2 ha subito un innalzamento repentino di temperatura con contemporaneo rilascio di gas in atmosfera. In questa fase si è registrato un picco massimo di temperatura pari a 414°C (Figura 13).
- Fase 4: da 2410 s in poi. Dopo il rilascio di ingenti quantità di gas la cella ha iniziato a raffreddarsi, si è registrata, quindi, una graduale diminuzione della temperatura.

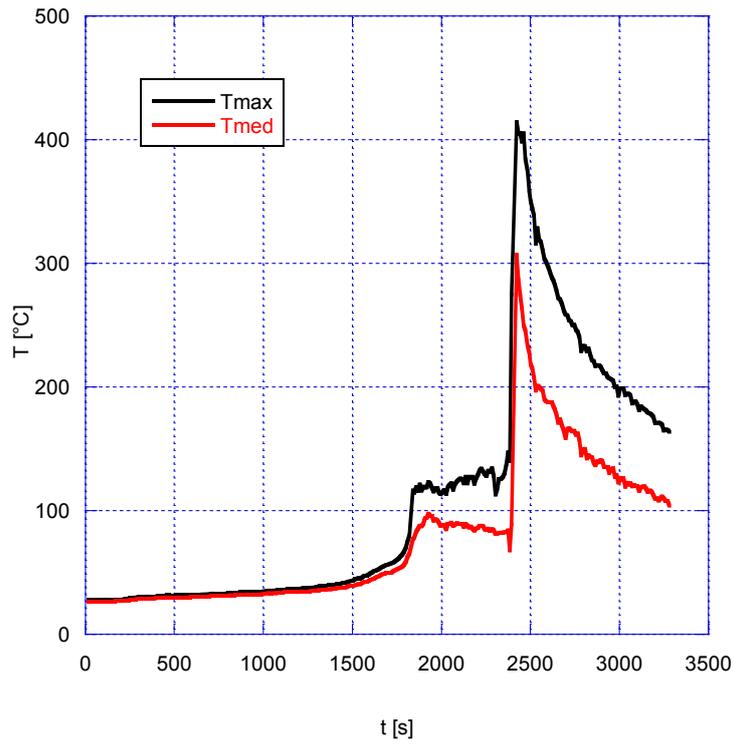


Figura 13 Sovraccarica 1C, Temperature massima e media registrate con la termocamera durante le 4 fasi dell'abuso elettrico (1C).

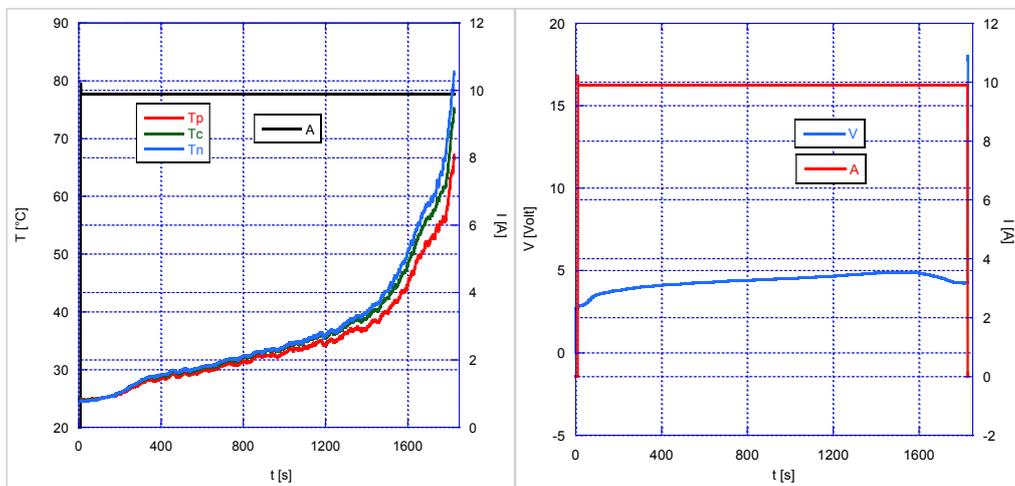


Figura 14 Sovraccarica 1C, fase 1 dell'abuso elettrico, prima dell'espulsione dell'involucro esterno: a sinistra le Temperature registrate con le termocoppie; a destra Tensione e corrente.

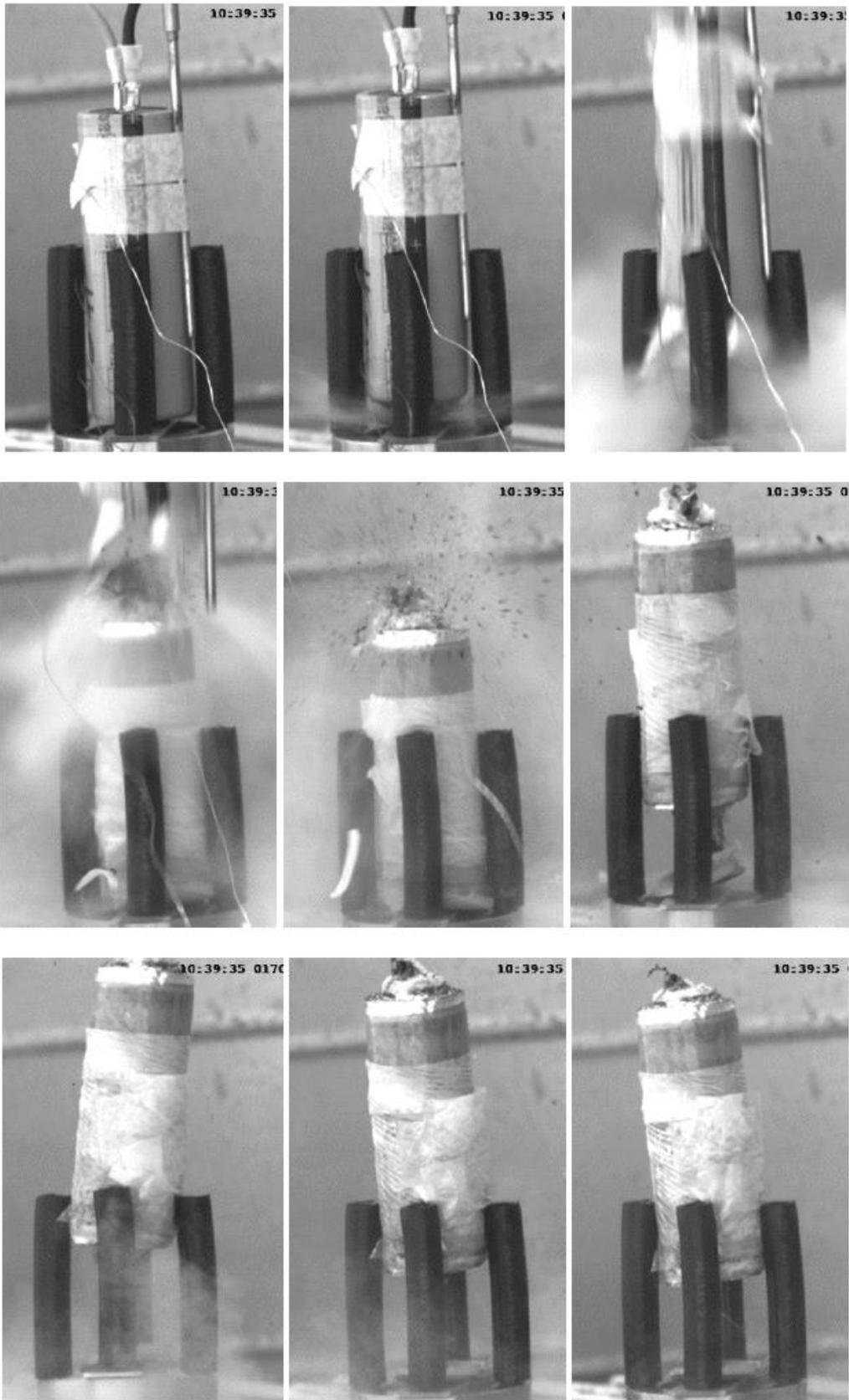


Figura 15 Sovraccarica 1C, Venting della cella con espulsione del contenitore esterno durante la fase 1



Figura 16 Sovraccarica 1C, Distanza dell'involucro esterno dal corpo centrale, dopo l'espulsione.



Figura 17 Sovraccarica 1C, Involucro esterno della cella espulso al termine della Fase 1 della sovraccarica

## Cella2

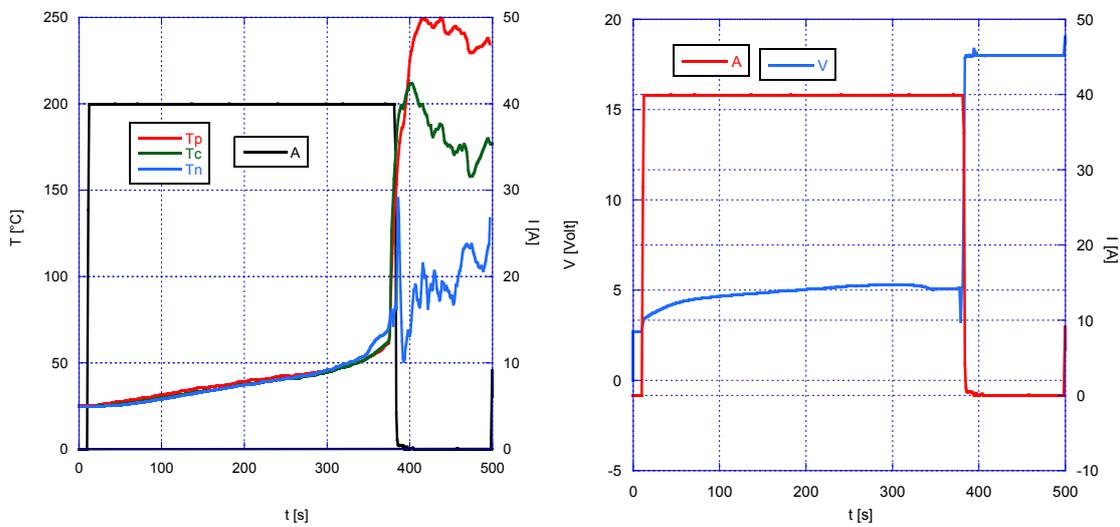
La cella 2, sottoposta ad una sovraccarica con corrente 40 A, ha avuto un comportamento all'abuso che ha visto il susseguirsi di 2 fasi (Figura 18, Figura 19):

- Fase 1: da 0 a 376 s. La cella ha subito un graduale aumento di temperatura fino a raggiungere 71°C circa in 376 s, istante in cui si è avuto un repentino aumento della tensione fino a 18 V (Figura 18, Figura 19). Nello stesso istante la cella ha rilasciato un notevole quantitativo di gas dalla parte inferiore e per effetto della contropressione si è staccata dal supporto, cadendo in posizione orizzontale in prossimità del supporto stesso. La batteria è stata trattenuta durante la fase di venting dai cavi del ciclatore e delle termocoppie che hanno evitato che la cella “volasse” distante dal punto di innesco del runaway. In Figura 20 sono mostrate le termografie della cella registrate al tempo 0, dopo 62 s e dopo 359 s. E' evidente che, l'area in cui è avvenuto il venting, è quella interessata dal maggior riscaldamento.

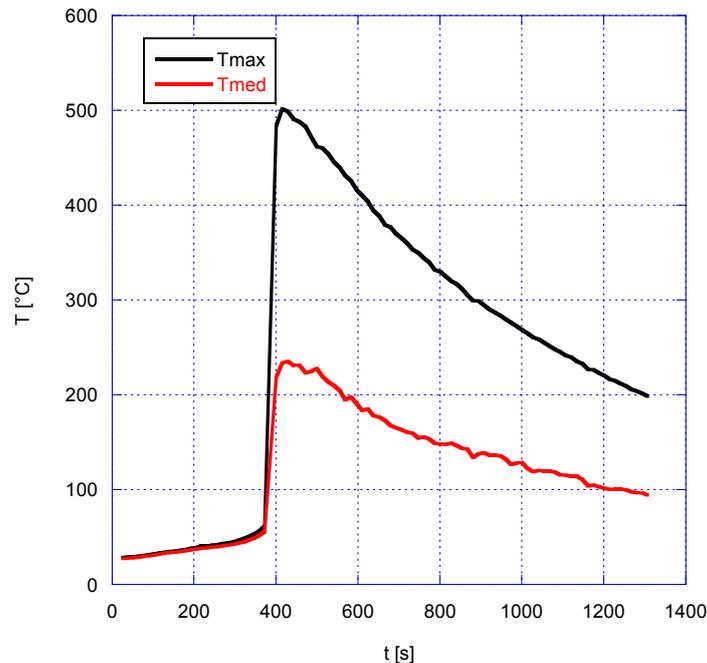
- Fase 2: da 376 s a 420 s circa la cella ha subito un repentino aumento di temperatura ed ha raggiunto un picco massimo di 500°C registrato con la termocamera nella zona in cui è avvenuto il venting (Figura 19).

Le termocoppie hanno, invece, registrato un picco massimo di circa 250°C in prossimità dei collettori di corrente della cella (Figura 21): non ci sono sensori posizionati in prossimità dell'area di venting e, quindi, le temperature massime acquisite sono più basse di quelle realmente raggiunte e visualizzate con la termocamera.

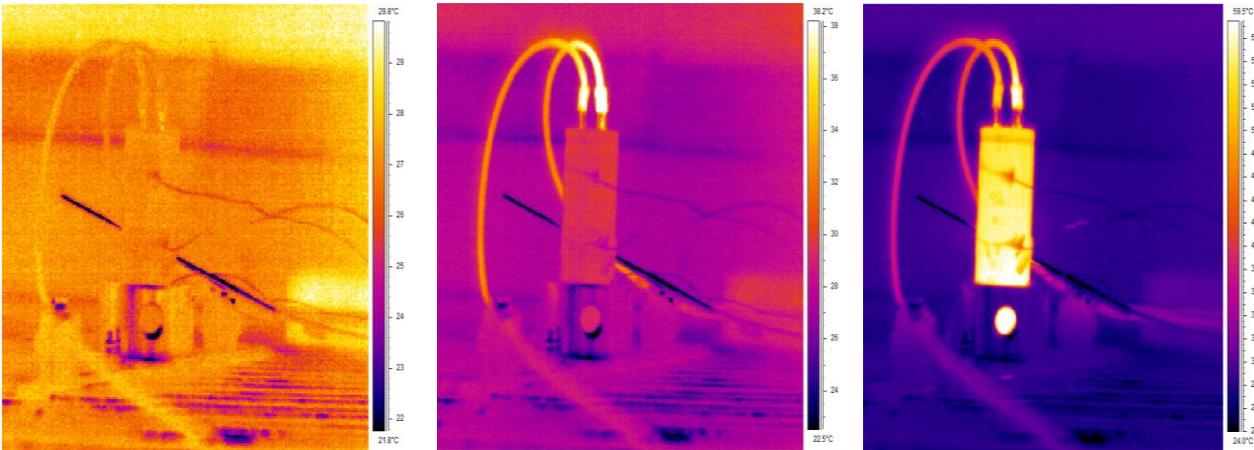
In Figura 21 è mostrata la termografia della cella durante la fase 2, in posizione orizzontale dopo aver subito il venting, nella fase di discesa della temperatura. La zona della cella visivamente più calda è quella in prossimità dell'area in cui si è verificato il venting (ovvero dalla parte opposta rispetto a dove sono collocati i collettori di corrente).



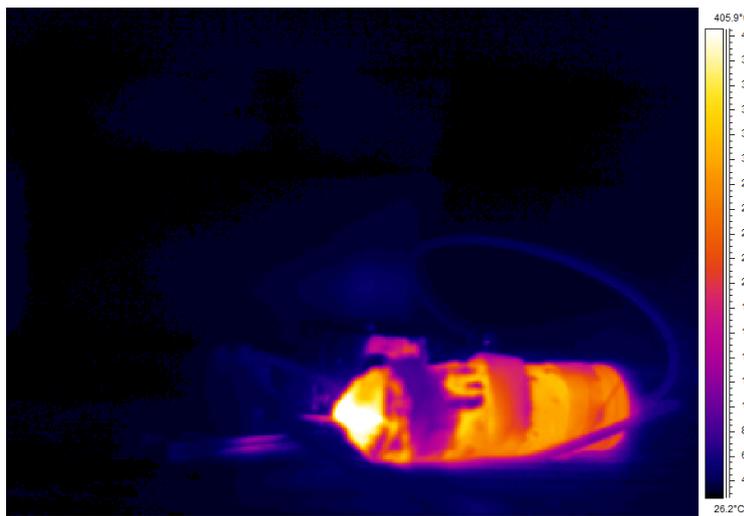
**Figura 18 Sovraccarica 4C, fase 1 e 2 dell'abuso elettrico, prima dell'espulsione dell'involucro esterno: a) Temperature registrate con le termocoppie b) Tensione e corrente**



**Figura 19 Sovraccarica 4C, Temperature massima e media registrate con la termocamera durante le 2 fasi dell'abuso elettrico (4C)**



**Figura 20: Sovraccarica 4C, Termografie carica 4C Fase 1: a sinistra t=0 s, al centro t=62 s, a destra t=359 s**



**Figura 21 Sovraccarica 4C, Termografie carica 4C Fase 2.**

In Figura 22 sono riportate le immagini acquisite con la telecamera veloce durante la fase di venting della cella. Si nota un iniziale rigonfiamento del case della batteria in fondo a destra; a questo ha fatto seguito il rilascio di gas e liquido che ha generato una contropressione tale da comportare un distacco della cella dal supporto.

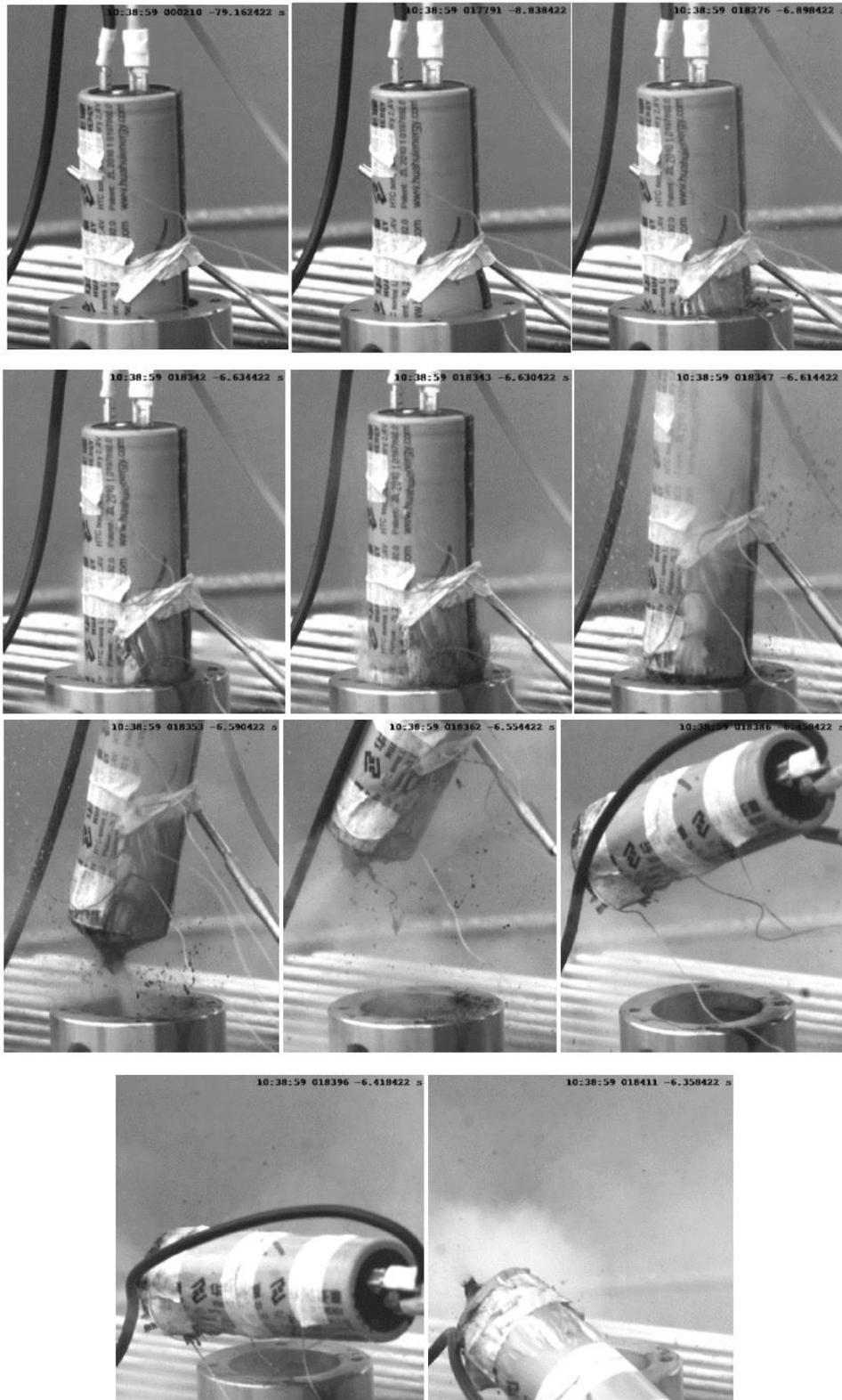


Figura 22 Sequenza di frame durante il venting della cella (4C).

### Cella 3

La cella 3 sottoposta ad una sovraccarica con una corrente di 80 A (Figura 23, Figura 24), ha subito inizialmente un graduale aumento di temperatura in circa 320 s dall'inizio del test (fase 1, Figura 23).

Successivamente ha subito un repentino aumento di temperatura raggiungendo 550°C circa in pochi secondi.

La cella è esplosa: è stato rilasciato un grande quantitativo di gas e si sono generate fiamme. L'esplosione della cella stessa è stata preceduta da un venting moderato nella fase 1 (Figura 25).

È stato ripreso il venting che ha preceduto l'esplosione, ma non è stato possibile riprendere l'esplosione della cella per motivi di sicurezza: l'operatore non ha potuto avvicinarsi alla telecamera nel corso del thermal runaway. Con la termocamera, in acquisizione continua, è stato, invece, possibile monitorare il fenomeno per la sua intera durata. In Figura 26 sono riportate le termografie della cella dal tempo 0 fino a circa 1600 s, ovvero dall'inizio del test fino alla fase di raffreddamento post- esplosione.

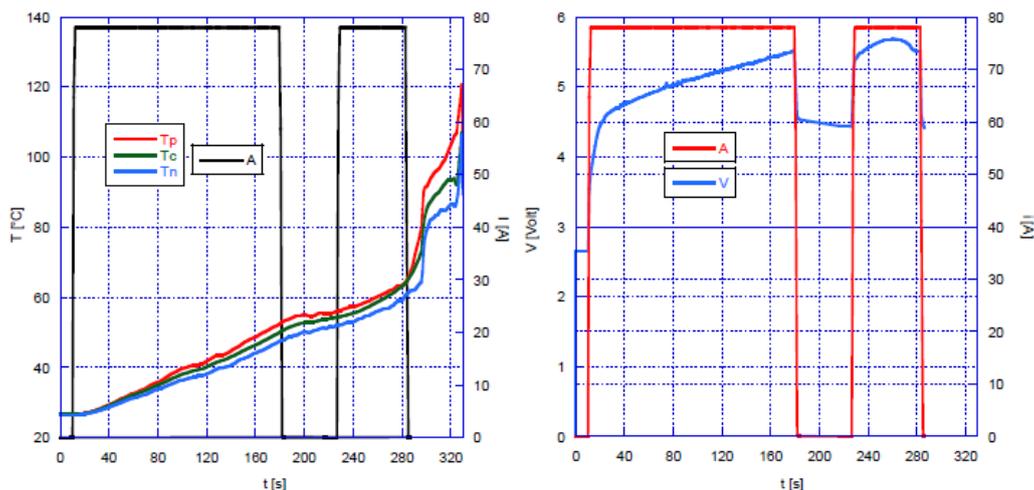


Figura 23 Sovraccarica 8C, cella n.5, fase 1 dell'abuso elettrico, prima dell'esplosione della cella: a) Temperature registrate con le termocoppie b) Tensione e corrente.

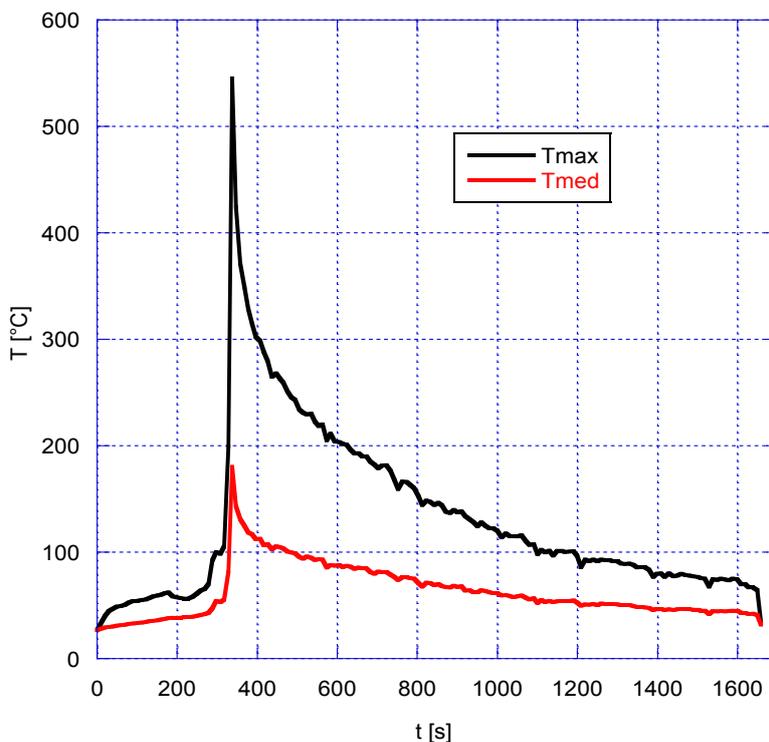


Figura 24 Temperature massima e media registrate con la termocamera durante le 2 fasi dell'abuso elettrico (8C).

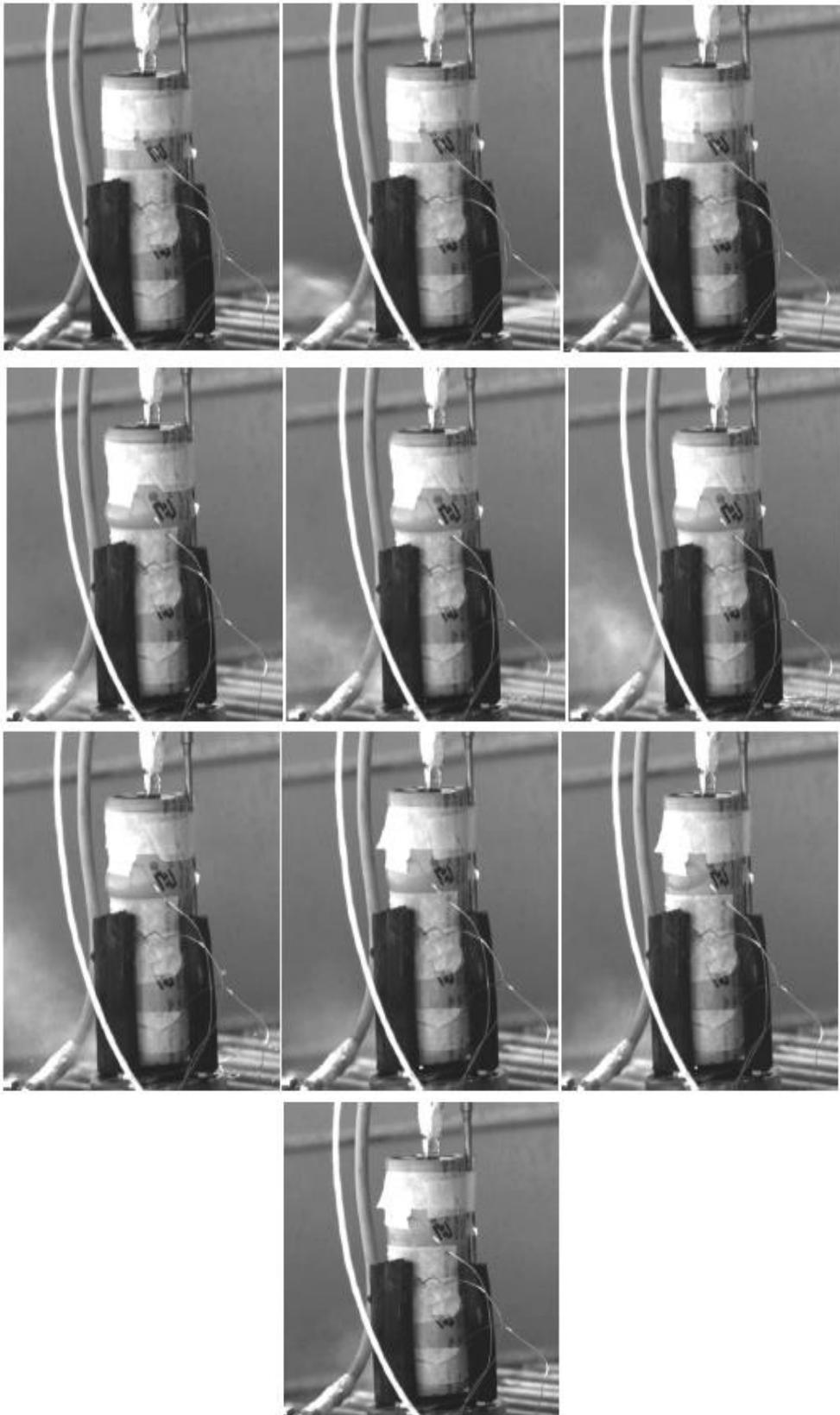


Figura 25 Sequenza di frame durante il venting della cella (8C).

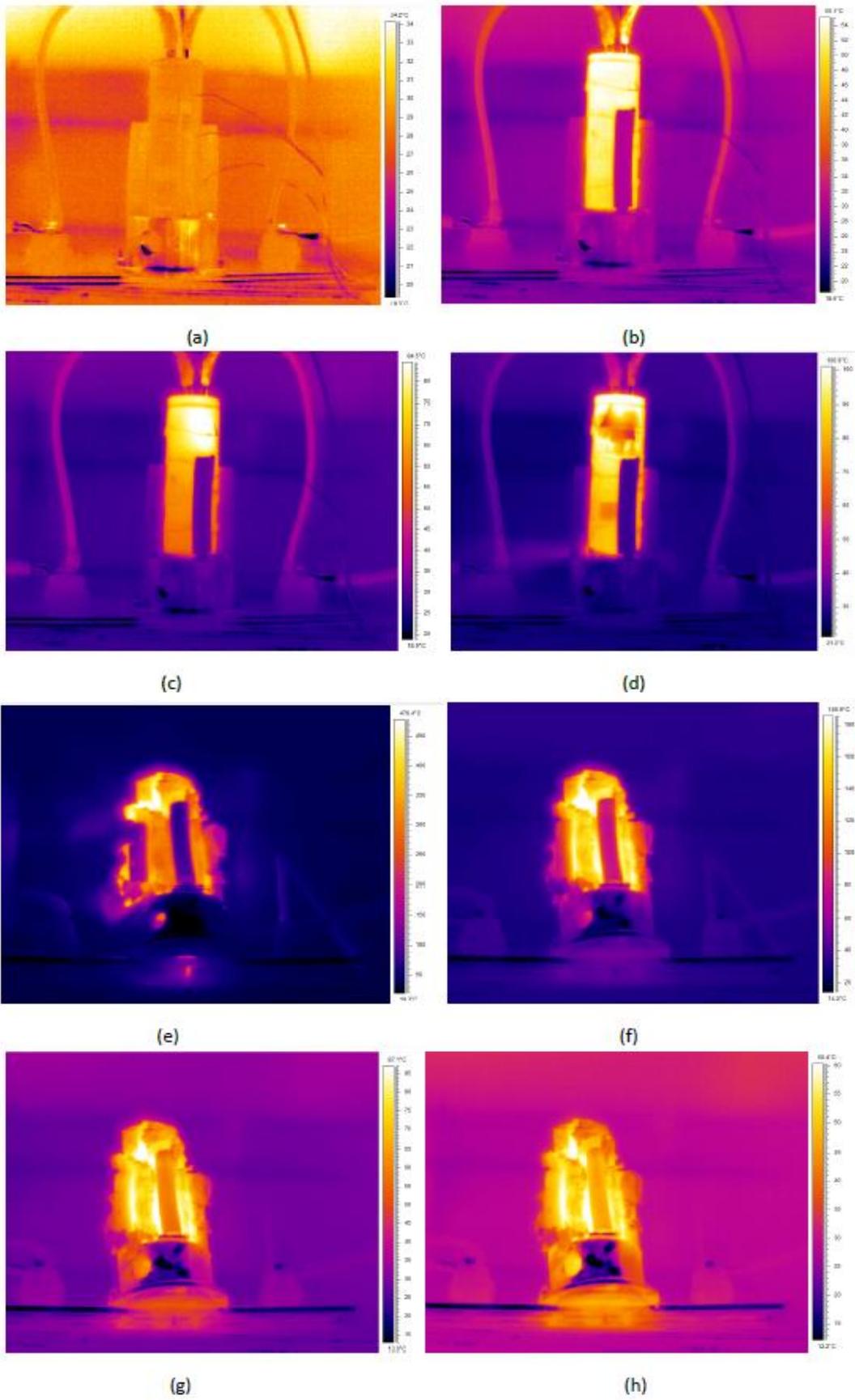


Figura 26 Termografie carica 8C: a) t=0 s, b) 227 s, c) t=278 s, d) t=306 s, e) t=326 s, f) t=524 s, g) t=1149 s, h) t=1618 s.

### 3 Seconda fase: test in camera climatica

Per l'esecuzione di test di abuso in camera climatica è stato realizzato un set-up sperimentale al fine di evitare la dispersione di parti meccaniche e di contenere i gas di venting, nel caso di apertura della valvola di sfiato della batteria durante i test di abuso. Il set-up sperimentale è stato progettato nel corso della precedente annualità [1] sulla base di dati di letteratura, relativi al quantitativo di gas prodotto durante il venting di celle agli ioni di litio ed alla conseguente sovrappressione che si può generare in un contenitore di volume costante.

La cella sottoposta al test è monitorata con 3 termocoppie di tipo K disposte in 3 differenti punti della superficie della cella stessa.

Il contenitore è dotato di un misuratore di pressione al fine di monitorare in tempo reale un eventuale incremento di pressione nel recipiente: l'aumento di pressione sta ad indicare che la cella ha rilasciato gas ed ha, quindi, subito venting oppure è andata incontro a rottura e/o esplosione. Il set up sperimentale è, inoltre, dotato di un rubinetto al fine di poter spillare gli eventuali gas di venting e di una valvola di sfiato che interviene nel caso in cui si superi la massima pressione ammissibile per il misuratore di pressione.

Nel dettaglio, i componenti utilizzati per il set up sperimentale sono:

- Tubo estruso di policarbonato trasparente PCT160/150: diametro in 160/150 mm, lunghezza di 2050 mm;
- Lastre di policarbonato: 8mm;
- Termocoppie di tipo K;
- Valvola di Sicurezza SS-RL3S4: range di pressione 0.7-15 BAR;
- Misuratore di pressione PTX 610-I: range 0-10 barg, corrente di output:4-20 mA dc nom., tensione di alimentazione compresa tra 9 e 30 Vdc. La legge di conversione è:  $P=V*2.5-2.5$ .

Il progetto in CAD è riportato in Figura 27. Le foto del set-up sperimentale sono riportate in Figura 28 (vista laterale e vista dall'alto del contenitore).

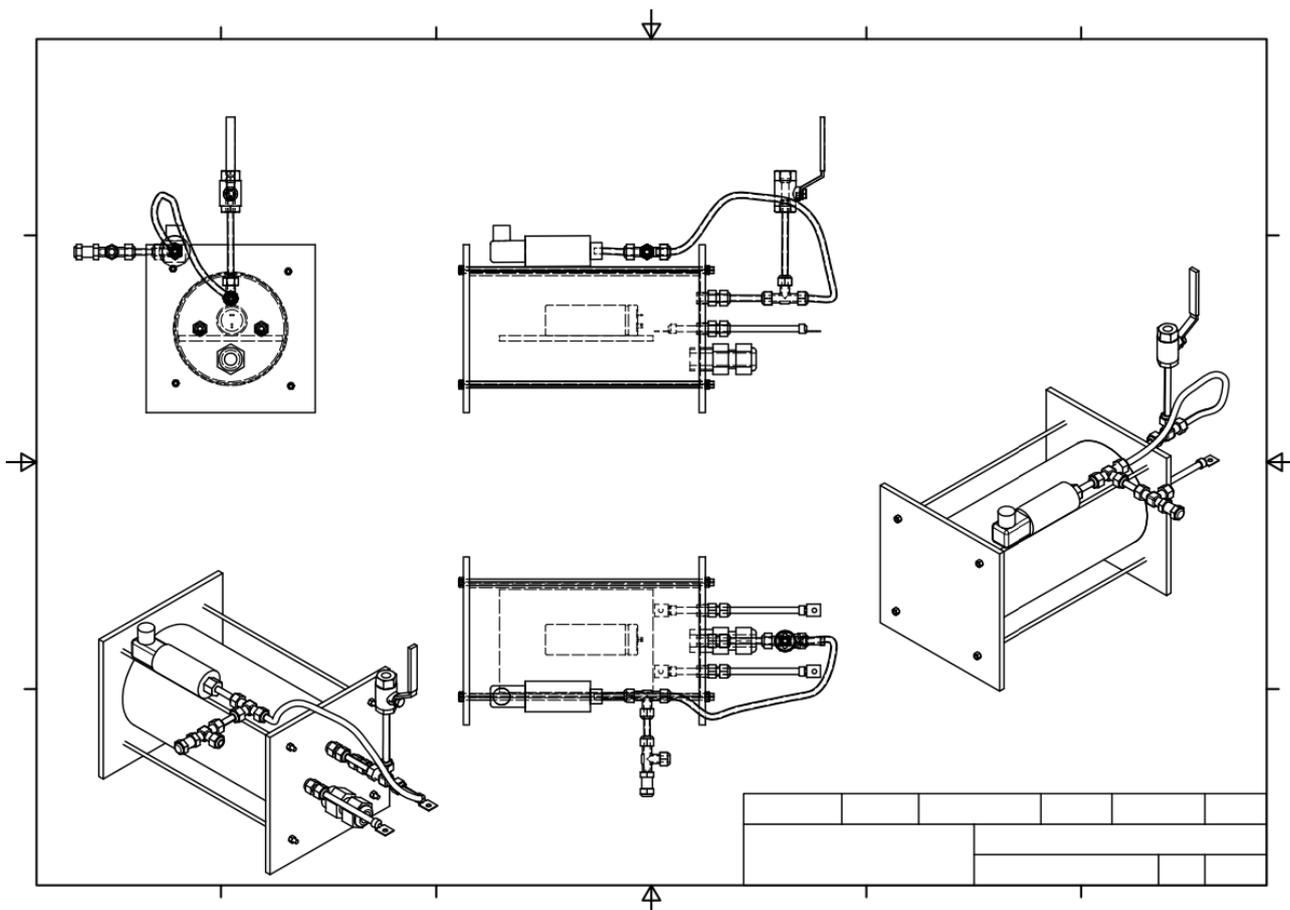


Figura 27 Progetto in CAD del contenitore per test di abuso (realizzato da Antonio Scotini)

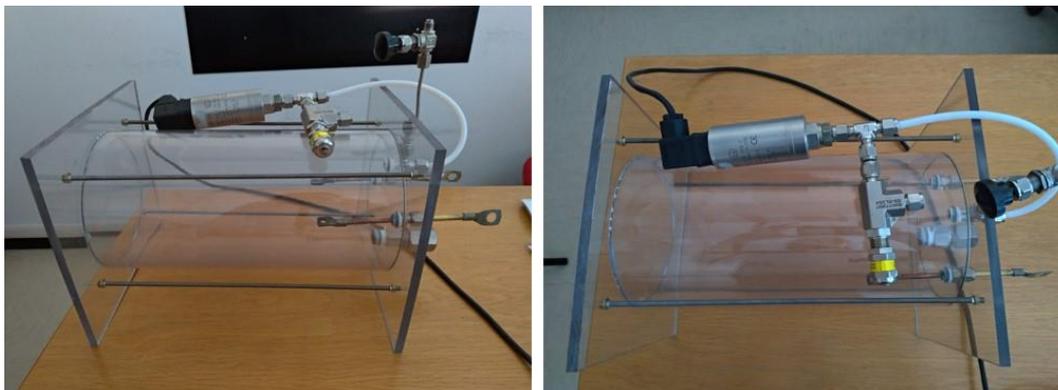


Figura 28 Foto del contenitore: a sinistra vista laterale, a destra vista dall'alto.

Le prove sono state eseguite all'interno di una camera climatica realizzata appositamente per test di abuso (Figura 29, [1]). La struttura portante della camera è costituita da pannelli e profilati in acciaio al carbonio protetti mediante verniciatura a polveri a base di resine poliesteri selezionate per le ottime caratteristiche di resistenza agli agenti atmosferici e all'abrasione. L'isolamento termico è eseguito utilizzando pannelli poliuretani e lana di vetro in pannelli trattati con uno speciale legante a base di resine termoindurenti. Il vano di trattamento della camera, dove è posizionato il set up sperimentale, è costruito in lamiera di AISI 304 completamente saldato a tenuta di vapore.

Nella camera climatica per prove di abuso sono state testate:

- **celle commerciali con anodo in grafite non protette (NCR18650B), paragrafo 3.1;**
- **celle con anodo LTO (LTO40120), paragrafo 3.2.**



Figura 29 Camera climatica per test di abuso e set-up sperimentale.

### 3.1 Celle con anodo in grafite non protette

Sulle celle con anodo in grafite non protette sono stati eseguiti test a diverse temperature a parità di corrente. Nello specifico sono stati eseguiti 8 test, riportati in Tabella 5.

**Tabella 5 Riepilogo dei risultati ottenuti dai test di overcharge su celle agli ioni di litio con anodo in grafite eseguiti nella camera climatica per test di abuso.**

Numero di cella	Corrente di sovraccarica	Temperatura iniziale ( $T_0$ )	Durata della sovraccarica	Temperatura massima ( $T_{max}$ )	$\Delta T = T_{max} - T_0$	SOC <sub>sovr</sub> %
1 a	9.6 A	20 °C	338 s	72.28 °C	52.28 °C	127
2 a	9.6 A	30 °C	279.4 s	70.64 °C	40.64 °C	123
3 a	9.6 A	40 °C	302.1 s	80.88 °C	40.88 °C	125
4 a	9.6 A	40 °C	252 s	72.6 °C	32.6 °C	121
5 a	3.2 A	50 °C	993.7 s	73.86 °C	23.86 °C	127
6 a	9.6 A	50 °C	192.3 s	72 °C	22 °C	116
7 a	9.6 A	50 °C	175.6 s	70.5 °C	20.5 °C	114
8 a	9.6 A	50 °C	169.6 s	71 °C	21 °C	114

Il valore del SOC% di carica indicato in Tabella 5 è quello registrato in corrispondenza del punto in cui il ciclatore non fornisce più una corrente continua di 9.5 o 3.2 A (ovvero la CC impostata) alla cella. Il tempo di sovraccarica è il periodo di tempo corrispondente a quello in cui la cella viene sovraccaricata con una corrente di 9.5 o 3,2 A in modalità CC.

In Figura 28, Figura 29, Figura 30 e Figura 31 sono riportati gli andamenti delle temperature, della tensione e della corrente durante le sovraccariche rispettivamente a 20, 30, 40 e 50 °C.

In tutti i test la temperatura al polo positivo è più alta rispetto al centro della cella e al terminale negativo: i risultati sono, quindi, in linea con quelli ottenuti al campo prove. La presenza dei dispositivi di protezione al terminale positivo comporta un aumento localizzato di temperatura, come verrà approfondito nel paragrafo 5.

Durante le sovraccariche a 20, 30 e 40 °C nell'istante in cui la tensione ha iniziato bruscamente ad aumentare è intervenuto il CID, aprendo il circuito, ovvero interrompendo la circolazione della corrente in corrispondenza del terminale positivo. La tensione misurata a fine test è, quindi, pari a 0.

Durante le sovraccariche a 50°C (in tutti e 3 i test) non si è avuto l'intervento del CID a causa di un probabile malfunzionamento dello stesso alle alte temperature: durante questi test, dopo che è stata raggiunta la massima tensione di lavoro del ciclatore (18 V), la cella ha continuato ad assorbire una piccola corrente, che ha comportato un significativo aumento di temperatura della cella stessa. Nella tabella sono riportate le massime temperature raggiunte nell'arco di tempo in cui è stata alimentata una corrente di 9.5 A, ma nelle celle in cui il CID non ha funzionato le batterie hanno continuato a sovraccaricarsi (Figura 35 a).

Nel momento in cui si è raggiunta la massima tensione di lavoro del ciclatore (ovvero dal momento in cui non è stata più alimentata la corrente di 9,5 A alle celle), le stesse avevano raggiunto 75 °C circa. La temperatura, però, ha continuato ad aumentare perché le celle hanno continuato ad assorbire una piccola corrente di circa 0.1 A. Ciò ha comportato il raggiungimento di temperature prossime ai 90 °C in 1000s. Ciò sta ad indicare che, anche l'alimentazione con piccole correnti, su celle abusate, può comportare un significativo aumento di temperatura anche in tempi rapidi. Inoltre, il CID si è dimostrato inefficace ad elevate temperature: 50°C possono essere raggiunti nel pianale di un'auto elettrica parcheggiata al sole durante l'estate.

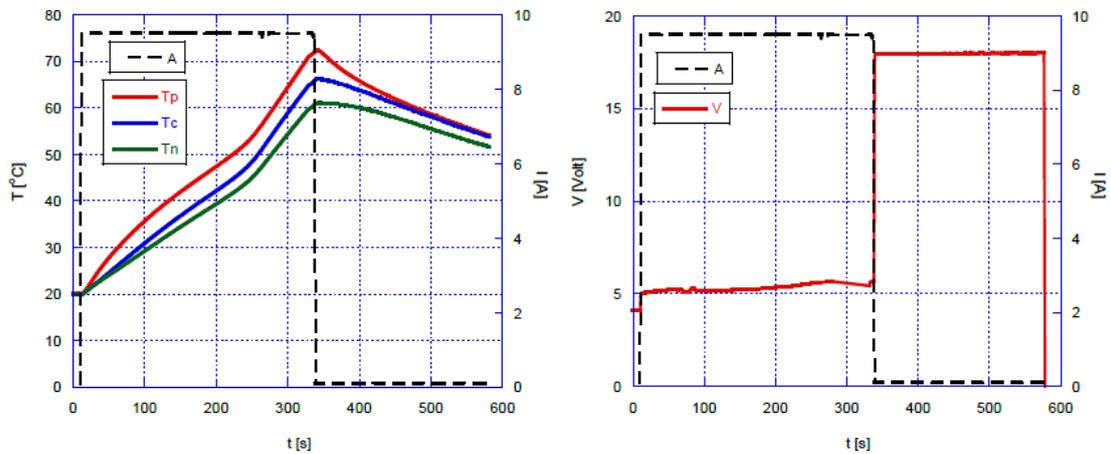


Figura 30 Sovraccarica con una corrente di 9.6 A,  $T_{amb}=20^{\circ}\text{C}$ : a) temperature in corrispondenza del terminale positivo della cella ( $T_p$ ), centro della cella ( $T_c$ ), terminale negativo della cella ( $T_n$ ), b) voltaggio and corrente.

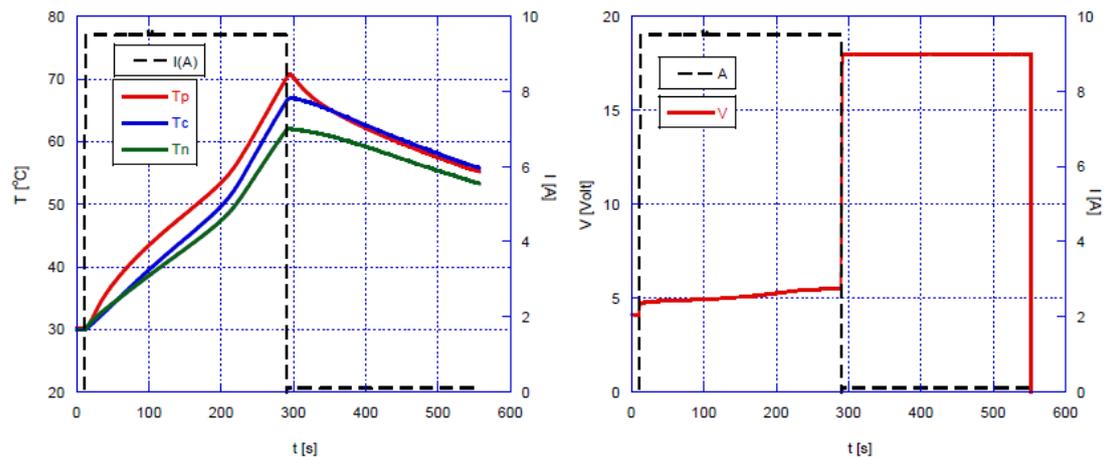
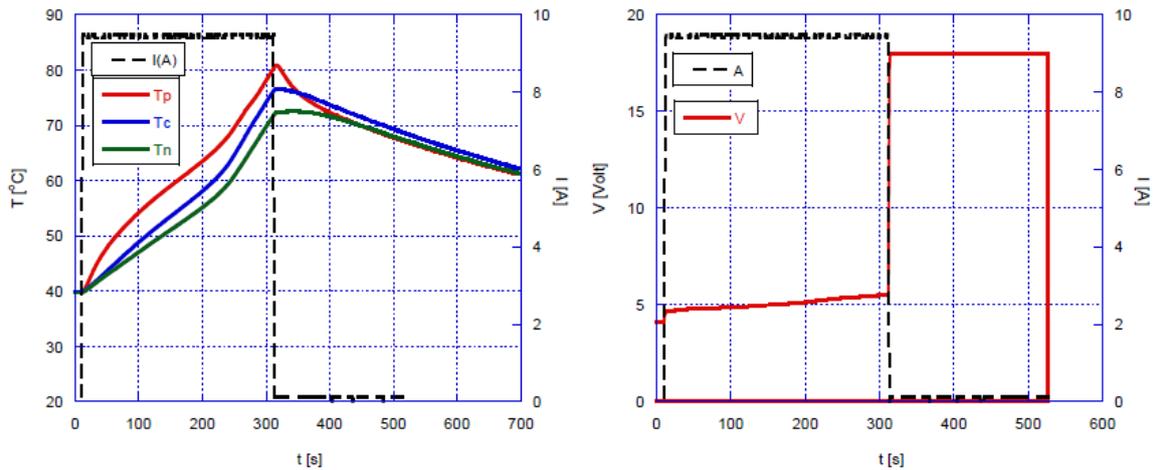
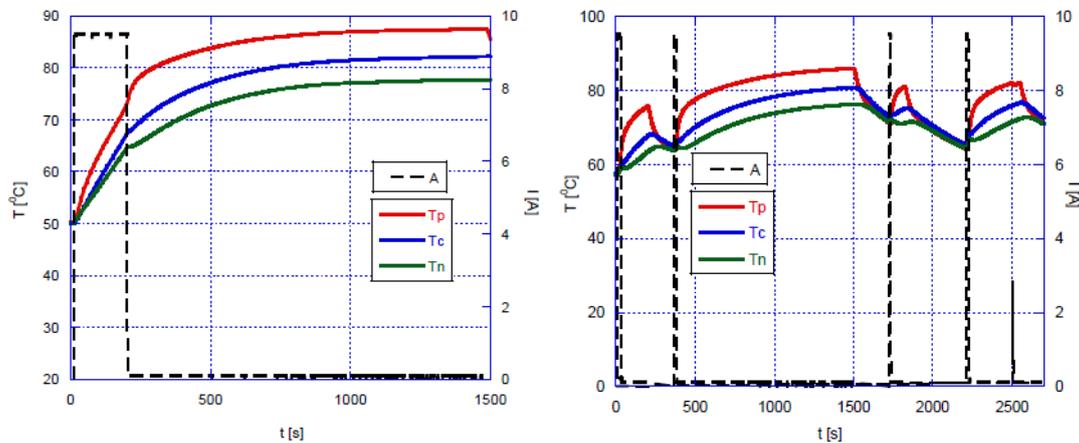


Figura 31 Sovraccarica con una corrente di 9.6 A,  $T_{amb}=30^{\circ}\text{C}$ : a) temperature in corrispondenza del terminale positivo della cella ( $T_p$ ), centro della cella ( $T_c$ ), terminale negativo della cella ( $T_n$ ), b) voltaggio and corrente.



**Figura 32 Sovraccarica con una corrente di 9.6 A, Tamb=40°C: a) temperature in corrispondenza del: terminale positivo della cella (Tp), centro della cella (Tc), terminale negativo della cella (Tn), b) voltaggio and corrente.**



**Figura 33 Temperature in corrispondenza del: terminale positivo della cella (Tp), centro della cella (Tc), terminale negativo della cella (Tn) durante una sovraccarica con corrente di 9.6 A, Tamb=50°C: a) nella fase di sovraccarica e dopo l'interruzione dell'alimentazione, b) in successive brevi cariche.**

Mettendo a confronto i risultati ottenuti alle diverse temperature iniziali (da 20 a 50 °C) si può dedurre che all'aumentare della temperatura diminuisce notevolmente il SOC% raggiunto (vedi Figura 36) prima di arrivare alla massima tensione (il ciclatore raggiunge la sua tensione massima di lavoro e generalmente si ha l'intervento del CID eccetto nel caso di temperatura ambiente pari a 50 °C). Si passa da un SOC% di 127 per temperature di 20°C ad un SOC% di 114 per temperature di 50°C (vedi Tabella 5). Inoltre, la massima tensione raggiunta, prima dell'impennata verso i 18 V, diminuisce all'aumentare della temperatura.

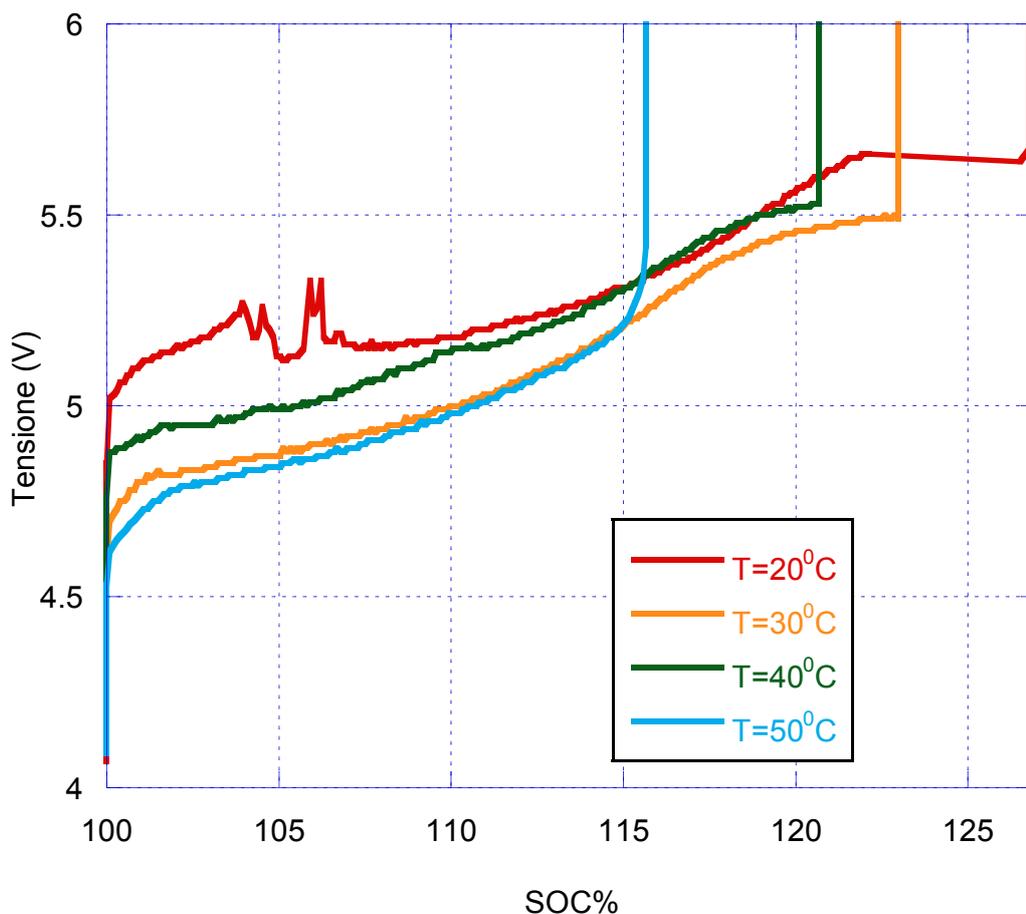


Figura 34 Tensione vs SOC% al variare della temperatura iniziale

### 3.2 Celle con anodo $Li_4Ti_5O_{12}$

Considerando i risultati ottenuti presso l'impianto FARO, è stato necessario variare la modalità di esecuzione dei test rispetto a quanto preventivato nel rapporto tecnico del PAR del primo anno [1]. Le prove in campo hanno dimostrato che operare con elevate correnti comporta dei rischi notevoli: all'aumentare della corrente di sovraccarica la temperatura massima raggiunta aumenta e l'energia viene rilasciata dalla cella in modo più brusco e violento.

Sono stati eseguiti, quindi, dei test di sovraccarica ad una corrente di 10 A, interrompendo l'alimentazione ad uno specifico SOC% e variando la temperatura ambiente.

Nello specifico, sono stati eseguiti due test partendo da una temperatura ambiente rispettivamente di 20°C e 30°C ed impostando un SOC% massimo del 140%. Questo limite è stato definito a valle dei test eseguiti presso l'impianto FARO: a parità di intensità di corrente (10 A), il SOC% raggiunto prima del verificarsi del thermal runaway è stato del 150% (paragrafo 2.3).

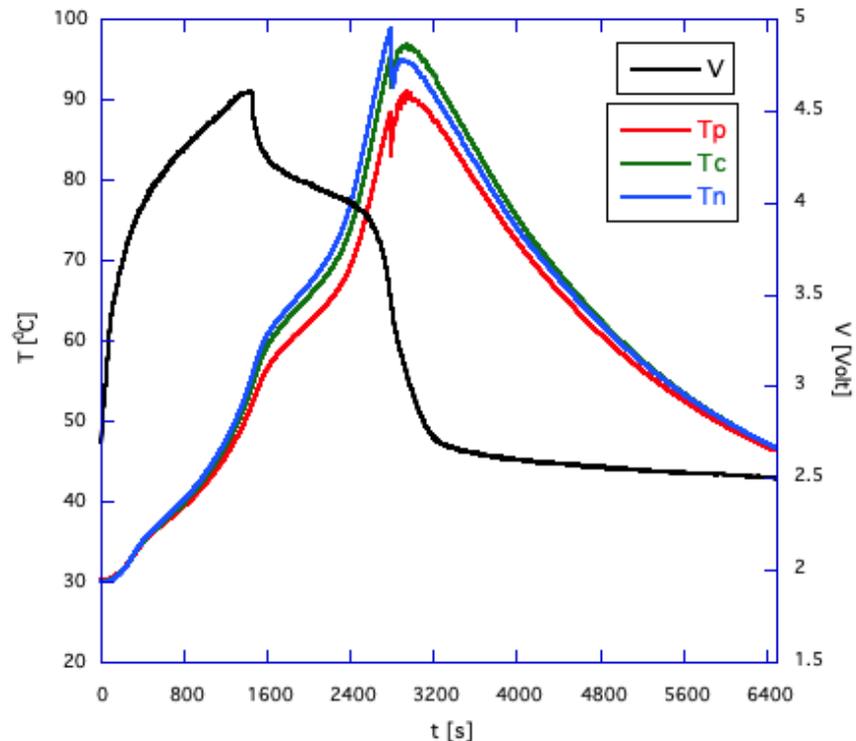
#### Cella n.1

Il primo test è stato eseguito ad una temperatura di 30°C (Figura 35, Figura 36).

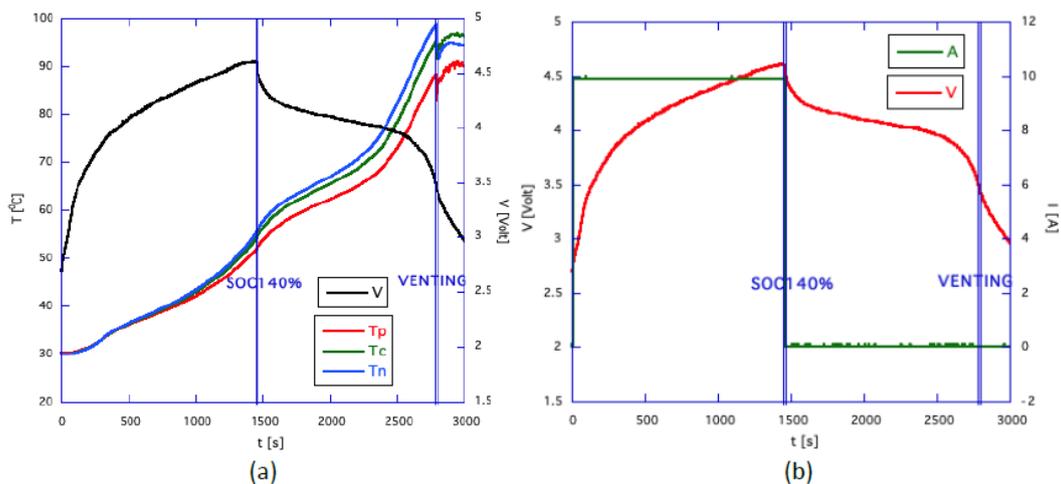
In questa prova, la cella, precedentemente ciclata con cicli standard per la formazione, non è stata più alimentata quando ha raggiunto il SOC% prestabilito. La temperatura massima registrata quando la cella ha raggiunto il massimo SOC% impostato (140%) è di 56°C.

Nonostante la cella non fosse più alimentata, la temperatura ha continuato a salire fino a 100°C, dopodiché la cella si è aperta ed ha iniziato a rilasciare gas. In corrispondenza del venting (Figura 37) si è registrata una brusca diminuzione della temperatura (Figura 36). La temperatura ha, poi, iniziato una graduale discesa (Figura 35).

Nel test eseguito presso l'impianto FARO con la medesima intensità di corrente di sovraccarica (10 A), la temperatura raggiunta prima del thermal runaway è stata di 82°C (Figura 14 a). La sovrappressione raggiunta all'interno del contenitore ha comportato l'apertura della valvola di sfiato e, di conseguenza, l'impossibilità di convogliare il gas in un gasbag per l'analisi al GC.



**Figura 35** Andamento delle temperature e della tensione durante il test di sovraccarica:  $I=10$  A, SOC=140%,  $T=30^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 36** Test di sovraccarica:  $I=10$  A, SOC=140%,  $T=30^{\circ}\text{C}$  andamento in prossimità del thermal runaway: a) delle temperature e della tensione, b) della corrente e della tensione.

È possibile, quindi, dedurre che la cella superata la soglia di temperatura e/o SOC % critico continua, comunque, a riscaldarsi e va incontro al venting. S'innescano, quindi, reazioni interne che non è possibile interrompere staccando l'alimentazione.

Durante questo test non è stato possibile eseguire il prelievo del gas perché, vista l'imprevedibilità del fenomeno, l'operatore ha dovuto necessariamente mantenere le distanze di sicurezza nel momento in cui

si è verificato il venting. La sovrappressione ha, poi, causato l'apertura della valvola di sfiato che ha, quindi, disperso i gas all'interno della camera climatica, rendendo impossibile il prelievo.



**Figura 37 Venting della cella sovraccaricata: cella integra, apertura del fondo, rilascio del gas.**

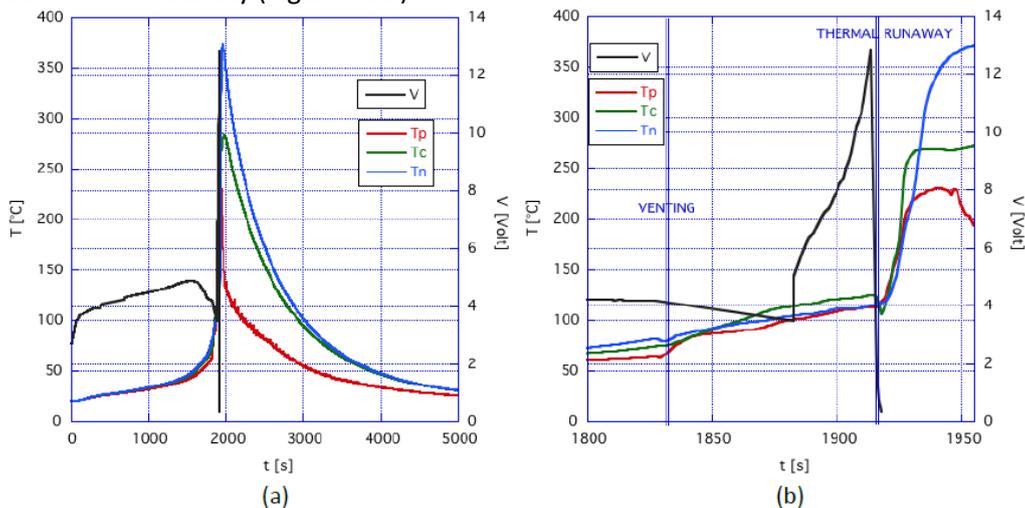
**Cella n.2**

È stata eseguita una prova ad una temperatura di 20°C e SOC% = 140%. Il massimo stato di carica è stato impostato nel software del ciclatore per interrompere l'alimentazione.

Un malfunzionamento del sistema di acquisizione del ciclatore ha comportato un errore nell'acquisizione dei dati. Il SOC% registrato nel corso della prova non era equivalente a quello effettivamente raggiunto: dall'elaborazione dei dati è emerso che la cella è arrivata ad uno stato di sovraccarica del 152.8 %, invece di quello stabilito del 140%.

La cella ha subito prima venting e dopo poco meno di 100 s è esplosa, raggiungendo un picco di temperatura di 370 °C intorno a 1960 s. Il picco di tensione è stato raggiunto circa 45 secondi prima del picco di temperatura ed ha sfiorato i 13 V.

In Figura 38 è riportato l'andamento delle temperature e della tensione e relativo ingrandimento in prossimità del thermal runaway (Figura 38 b).

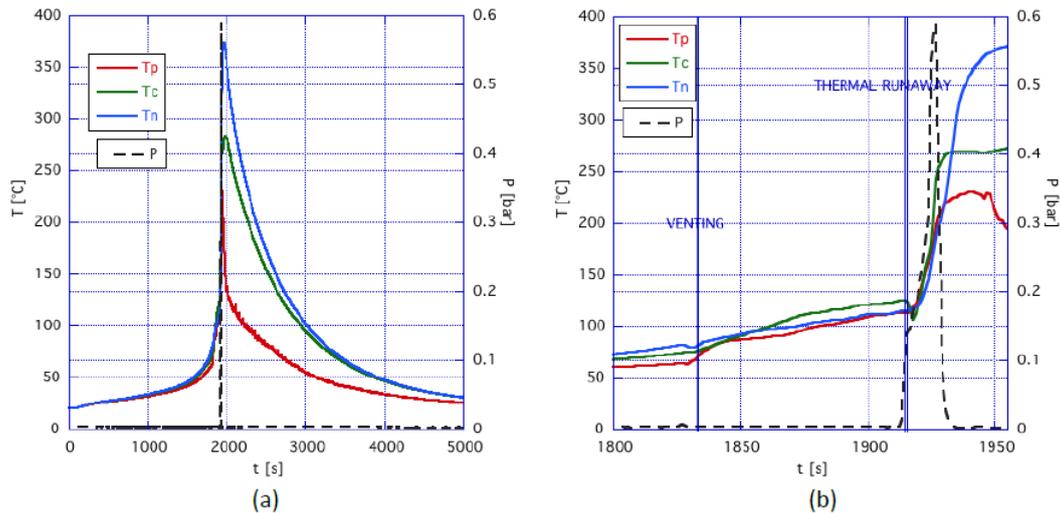


**Figura 38 Andamento delle temperature e della tensione della cella durante la sovraccarica: a) da 0 a 5000 s, b) da 1800 a 1960 s.**

Il venting si è verificato dopo circa 30 minuti dall'inizio della prova, ma non si è registrato un aumento significativo di pressione. Da Figura 39 è possibile visualizzare un punto nel quale le temperature tendono ad uniformarsi: questo punto identifica il momento in cui si è avuto il venting della cella.

L'andamento della pressione mostra un primo picco in corrispondenza del quale si registra una leggera diminuzione della temperatura e che identifica l'inizio del thermal runaway (Figura 39 b); il secondo picco coincide, invece, con il raggiungimento della massima temperatura in corrispondenza dei poli.

La parte più calda è la parte lontana dai trasportatori di corrente, dove avviene il venting. Qui la temperatura supera di circa 100°C la temperatura registrata in prossimità dei trasportatori di corrente.



**Figura 39** Andamento delle temperature della cella e della pressione misurata nel contenitore durante la sovraccarica: a) da 0 a 5000 s, b) da 1800 a 1960 s.

Il contenitore, in seguito all'esplosione, si è completamente annerito e i residui della combustione si sono dispersi anche all'interno del vano della camera climatica. Il calore della combustione ha fuso l'O-RING presente sul fondello e la perdita di tenuta ha comportato lo spargimento delle polveri insieme ai gas di venting, fuori dal contenitore in policarbonato. Sulla parte cilindrica è evidente un punto in cui il calore ha danneggiato il policarbonato: si tratta con molta probabilità di un punto in cui si è avuta un'esposizione diretta alla fiamma (Figura 40).



**Figura 40** Contenitore dopo il test di sovraccarica con thermal runaway della cella.

Il contenitore è stato aperto ed è stato estratto il residuo della cella, completamente carbonizzata (Figura 41). È evidente dalle foto il residuo del case metallico, mentre i restanti componenti della cella non sono distinguibili.



**Figura 41** Residuo della cella dopo il thermal runaway

Questo test può essere un esempio di come, un malfunzionamento del BMS, possa comportare un fenomeno esplosivo, in grado di causare gravi danni al sistema.

In seguito all'esplosione della cella, la rimozione del contenitore e la bonifica dell'area interessata hanno comportato l'utilizzo della procedura di seguito descritta:

- Per due giornate intere il vano della camera climatica è stato lasciato aperto per far arieggiare e far fuoriuscire i gas di venting residui; il secondo giorno è stato staccato il tubo di collegamento del misuratore di pressione per facilitare la fuoriuscita dei gas dal contenitore in polycarbonato;
- Sono stati staccati i cavi del ciclatore e delle termocoppie per portare all'esterno il contenitore;
- Il contenitore è stato sciacquato per rimuovere i residui della combustione dalla superficie;
- Il fondello è stato rimosso e la cella è stata staccata dai connettori e poi gettata in un apposito contenitore con sabbia;
- Il contenitore in polycarbonato è stato lavato con abbondante acqua ed è stata effettuata una verifica di tenuta sul fondello saldato per identificare il punto di debolezza del sistema di contenimento durante il test;
- Infine, il vano della camera climatica è stato ripulito rimuovendo le polveri con un panno bagnato per evitare ulteriori dispersioni in ambiente.

Tutte le operazioni sono state eseguite da due operatori utilizzando i DPI necessari:

- Guanti di protezione da agenti chimici;
- Indumenti di protezione chimica, categoria 3, tipo 5 e 6 (tuta in tyvek);
- Mascherina FFP3.

## 4 Analisi di caratterizzazione delle celle con anodo in grafite

### 4.1 Controllo Radiografico

Il controllo radiografico è stato eseguito al fine di individuare eventuali disuniformità macrostrutturali dovute all'abuso elettrico. La radiografia digitale permette, difatti, la visione interna dell'oggetto in modo

non invasivo. I raggi X, una radiazione elettromagnetica più energetica della luce visibile, attraversano gli oggetti evidenziando le non uniformità e i difetti presenti all'interno del volume. Il sistema consta di una sorgente radiografica di tensione 160 KV e corrente 10 mA, di un rilevatore digitale della radiazione e un manipolatore porta campione, il tutto è contenuto in un bunker di protezione fino ad un massimo di 200 KV. Le gradazioni di grigio rappresentano l'assorbimento dei raggi proporzionale alla densità del campione attraversato. In nero gli oggetti più densi, inclusioni, in bianco le porosità.

La macchina a raggi X (160 o 225 kV serie ISOVOLT Titan E, Tabella 6) utilizzata, offre miglioramenti significativi in termini di facilità di funzionamento, controllabilità e di logica di bordo per consentire una maggiore produttività e affidabilità operativa.

**Tabella 6 Apparecchiatura ISOVOLT Titan E Series**

<b>Equipment</b>	Seifert ISOVOLT TITAN 160 M2 0.4-1.5
<b>Tube Current (mA)</b>	10
<b>Detector</b>	Pixel 512 x 512
<b>KV</b>	120
<b>Max. Tube Voltage (kV)</b>	160
<b>Focal Spot Size EN 12 543 (mm)</b>	3.00
<b>Modello</b>	PerkinElmer
<b>mA</b>	1.1

Sono state sottoposte ad analisi radiografica le cinque celle testate all'impianto FARO (vedi Figura 42, Tabella 2, paragrafo 2.1): dalle radiografie (Figura 43) sono emerse delle porosità della struttura, non correlabili, però, all'intensità di corrente utilizzata nel corso dei test di abuso, al SOC% di sovraccarica o alla massima temperatura raggiunta. Con più probabilità si tratta di difetti del case pre-esistenti.

Complessivamente le celle non hanno mostrato variazioni macroscopiche significative attribuibili alla sovraccarica subita dalle stesse. Dalle radiografie (Figura 43) è evidente la presenza dei dispositivi di protezione al polo positivo, confermata dalla successiva apertura delle celle stesse.



**Figura 42 Celle Panasonic sottoposte a controllo radiografico**



Figura 43 Risultati dell'analisi radiologica delle celle Panasonic

#### 4.2 *Analisi al Microscopio Elettronico a Scansione*

Da una ricerca bibliografica [2-4] è emerso che lo strumento più adeguato per analizzare le celle che hanno subito un abuso e mettere in evidenza le variazioni strutturali è il microscopio elettronico a scansione (SEM). Il SEM, attraverso una tecnica non distruttiva, consente di eseguire indagini morfologiche delle superfici: individuando gli elementi chimici presenti sulla superficie di un materiale è possibile fornire molteplici indicazioni riguardanti le variazioni subite dal materiale stesso. È stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione, modello JEOL JSM-5510LV.

Sono state messe a confronto 2 celle: una cella vergine ed una cella che ha subito un abuso di overcharge alla temperatura ambiente di 50°C.

Le celle sono state aperte per poter eseguire le analisi al SEM sui singoli componenti: anodo e catodo.

La cella sottoposta ad abuso di sovraccarica è stata inizialmente ciclata in condizioni standard; poi la cella, carica al 100% (SOC % = 100%), è stata sovraccaricata con una corrente di 9,5A ad una temperatura ambiente di 50 °C all'interno della camera climatica (vedi Figura 33, paragrafo 3.1). Durante la sovraccarica la cella ha raggiunto una tensione di 18 V (la massima consentita dal ciclatore), ma non è intervenuto il CID. L'abuso della cella a temperature pari a 50°C ha mostrato un'anomalia nel funzionamento del CID: ad alte temperature ambiente il dispositivo di protezione non interviene per bloccare il passaggio di corrente e la cella continua a sovraccaricarsi. Il fatto che non sia intervenuto il CID ha consentito di scaricare la cella, per poterla aprire in sicurezza.

La cella abusata è stata, difatti, sottoposta a successivi cicli standard di carica/scarica ed infine scaricata al valore di tensione minimo indicato dal produttore, ovvero 2,5 V.

La cella non abusata è stata semplicemente scaricata fino al suo valore minimo di tensione.

Si è proceduto, quindi, all'apertura di entrambe. Gli utensili utilizzati sono stati:

- una morsa per tenere bloccata la batteria;
- un frullino dremel per effettuare tagli verticali;
- un taglia tubi per effettuare tagli lungo la circonferenza.

In Figura 44 è mostrato il report fotografico dell'apertura della cella: per prima cosa è stato rimosso il tappo in corrispondenza del terminale positivo dove sono posizionati i dispositivi di protezione (CID e PTC); è stato, poi, rimosso il case metallico utilizzando il frullino; la cella è stata infine srotolata ed i singoli componenti sono stati isolati: l'anodo spalmato sul collettore di rame, il catodo spalmato sul collettore di alluminio ed infine il separatore imbevuto di elettrolita.

Figura 45, Figura 46) e al catodo (Figura 47, Figura 48) con 2 ingrandimenti diversi (500x e 5kx). Dalle analisi al microscopio elettronico a scansione non sono emerse variazioni morfologiche significative nella cella abusata rispetto alla cella vergine, né all'anodo, né al catodo.



Figura 44 Report fotografico dell'apertura della cella NCR18650B.

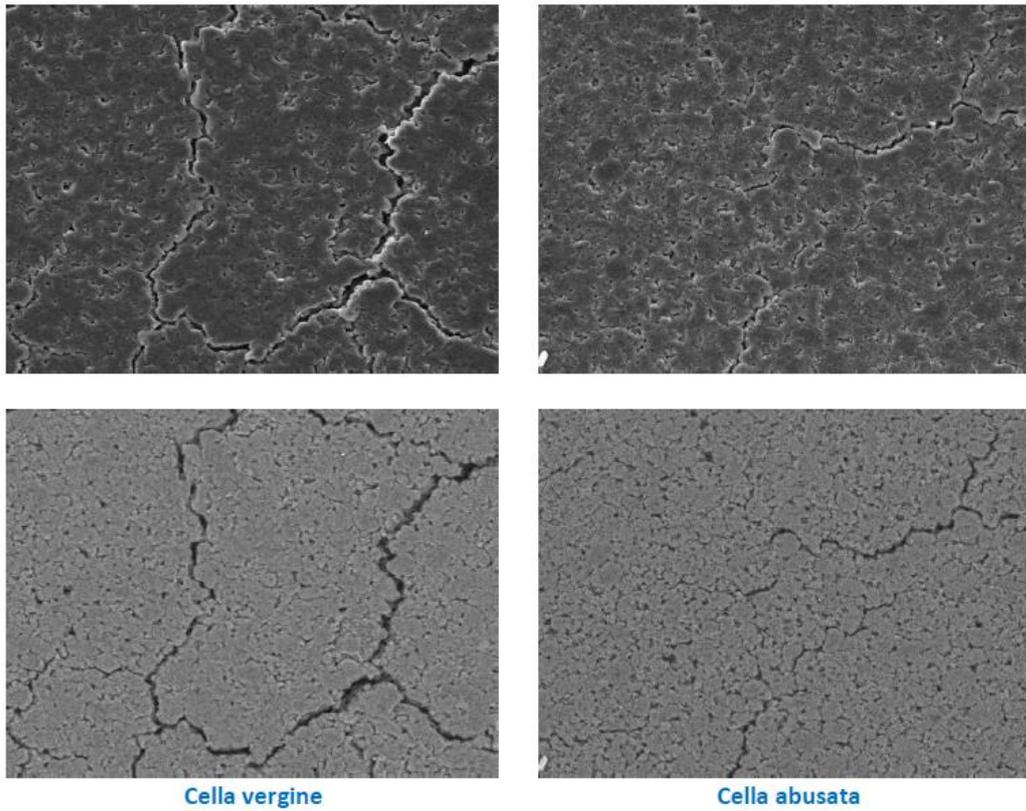


Figura 45 Risultati delle analisi al SEM sull'anodo della cella vergine (sx) e abusata (dx). Ingrandimento 500X SE/BSE – a sinistra la cella vergine, a destra la cella abusata

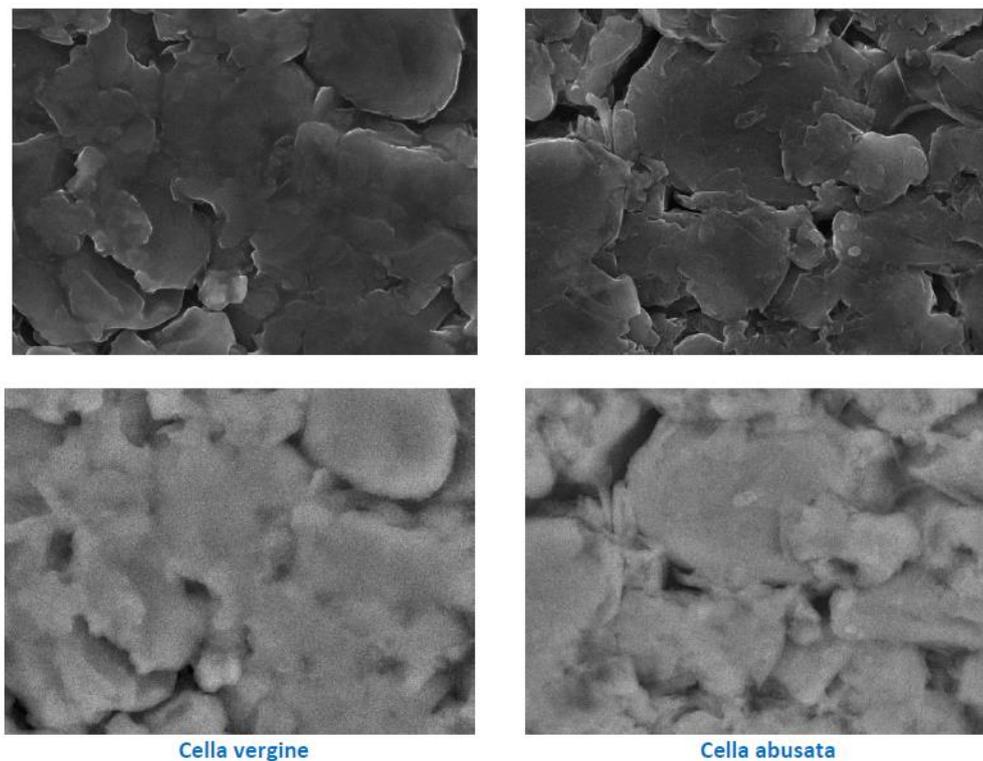


Figura 46 Risultati delle analisi al SEM sull'anodo della cella vergine (sx) e abusata (dx). Ingrandimento 5kX SE/BSE

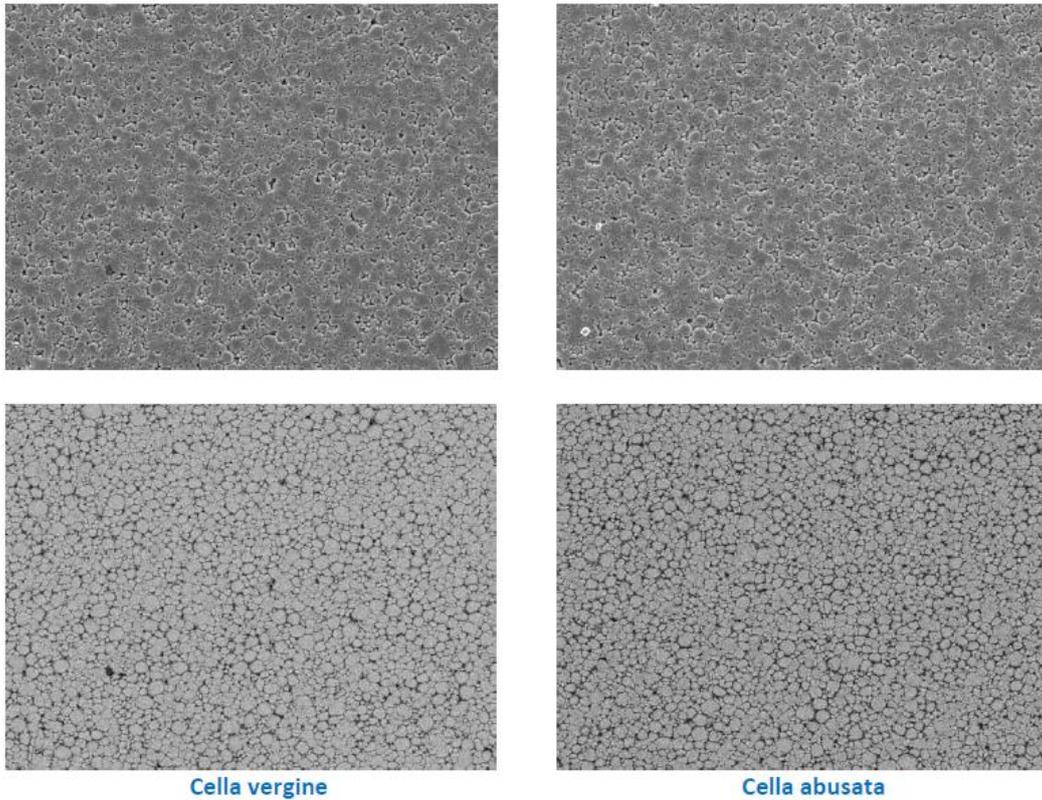


Figura 47 Risultati delle analisi al SEM sul catodo della cella vergine (sx) e abusata (dx). Ingrandimento 500X SE/BSE

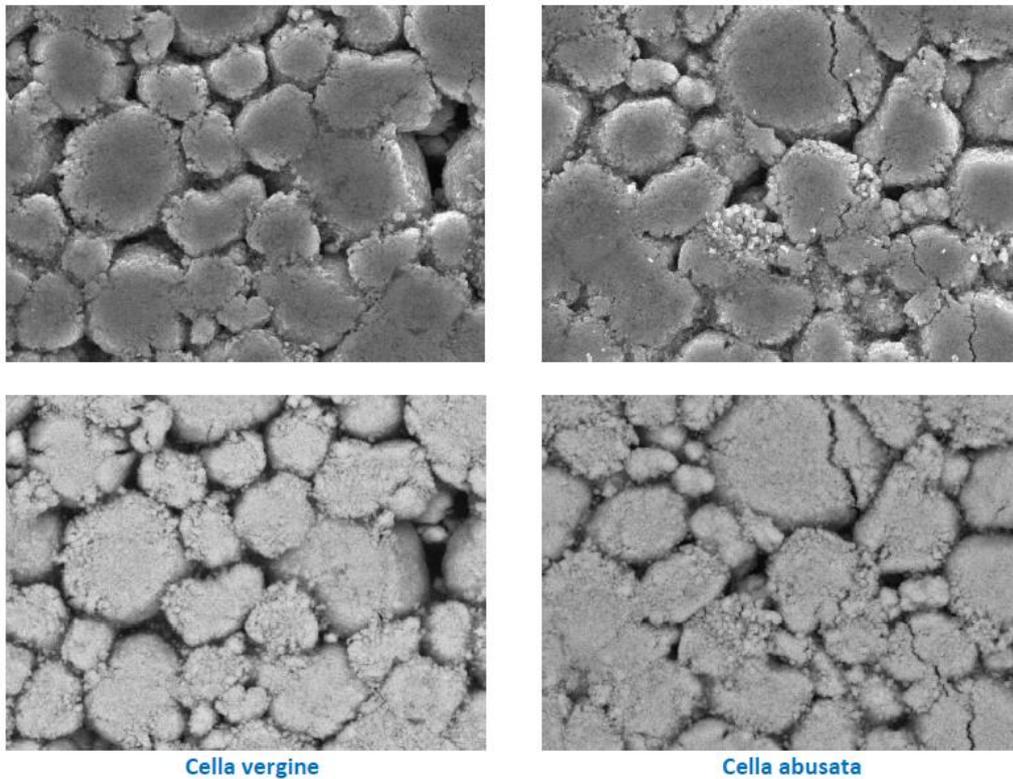


Figura 48 Risultati delle analisi al SEM sul catodo della cella vergine (sx) e abusata (dx). Ingrandimento 5kX SE/BSE

## 5 Test sui dispositivi di protezione delle celle con anodo in grafite

Una cella NCR18650B protetta della Panasonic (paragrafo 2.2) è stata aperta e smontata per poter analizzare e testare i dispositivi di protezione in un loop sperimentale dedicato.

Di seguito è illustrato un report dell'operazione di apertura (da Figura 49 a Figura 53).

Innanzitutto, è stata rimossa la pellicola esterna protettiva di plastica (Figura 49). Successivamente sono stati rimossi i due anelli presenti nella parte superiore (in corrispondenza del catodo). È stata, poi, rimossa la linguetta che collega il catodo al circuito di protezione (PCB) posizionato in corrispondenza dell'anodo (Figura 50). Il collegamento è necessario per l'alimentazione del circuito stampato.

Si è proceduto, successivamente con la rimozione del case di materiale plastico verde (Figura 51). Sotto le protezioni di plastica è presente il case metallico che garantisce alla cella la necessaria resistenza meccanica.



Figura 49 Rimozione della protezione in plastica attorno alla cella



Figura 50 Rimozione del PCB dalla cella protetta



**Figura 51** Cella dopo la rimozione del case verde in plastica

Infine, per poter rimuovere il tappo superiore in cui sono posizionati i dispositivi di protezione è stato utilizzato un frullino, tenendo bloccata la cella con una morsa. Considerato il pericolo di scintille dovute ad un possibile corto-circuito tra gli strati della spirale durante la rimozione del tappo superiore, l'operazione è stata eseguita all'esterno.

In Figura 52 è evidente il trasportatore di corrente di alluminio (al catodo) e la spirale che costituisce la cella stessa: si vede chiaramente il separatore di colore bianco.



**Figura 52** Rimozione del tappo in corrispondenza del catodo

Il tappo superiore è stato smontato per rimuovere il PTC e il CID (Figura 53).

È stata, quindi, formulata un'ipotesi sul funzionamento del CID: in seguito ad abuso il gas che si forma per degradazione dell'elettrolita passa dal tappo forato (componente 1 in Figura 53) e si distribuisce lateralmente: la pressione esercitata sul secondo tappo (componente 2 in Figura 53) fa sì che si stacchi il contatto centrale e quindi non ci sia più circolazione di corrente all'interno della cella.

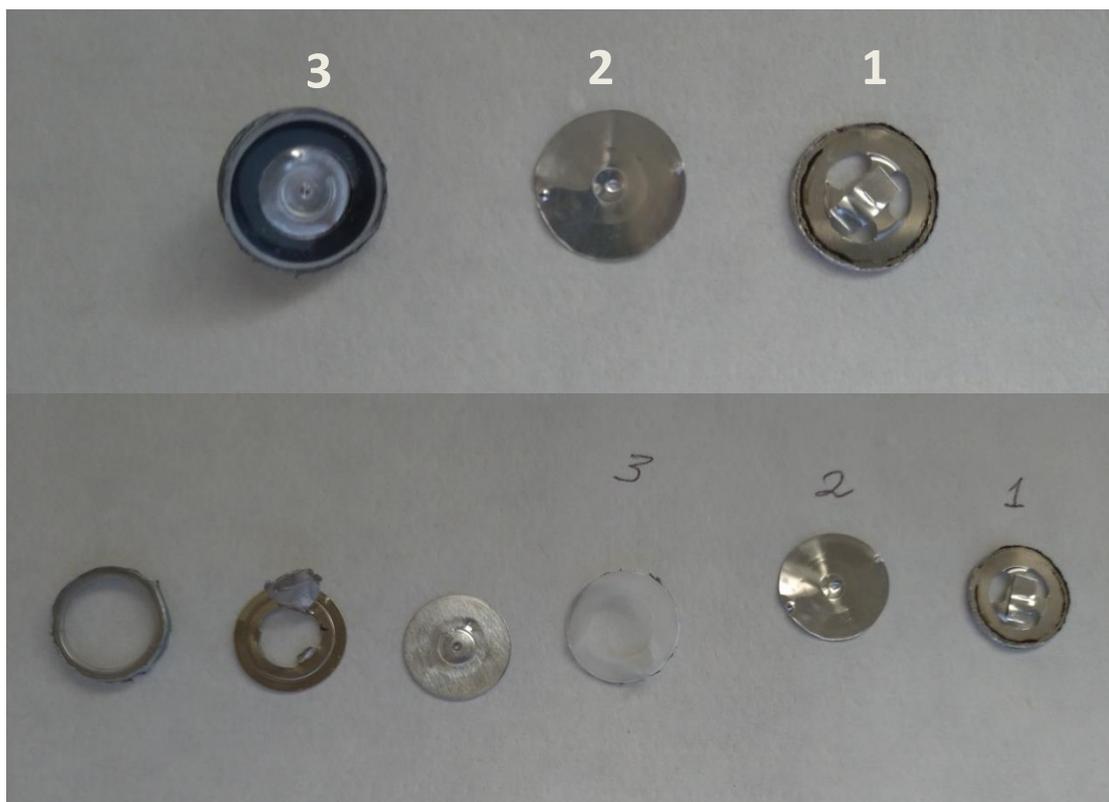


Figura 53 Smontaggio del tappo superiore contenente i dispositivi di protezione

### 5.1 Test sul dispositivo PTC

Il PTC, dopo essere stato rimosso dalla cella, è stato inserito in una “finta batteria” (Figura 54), fatta di materiale metallico (ottone), al fine di monitorare il funzionamento del dispositivo di protezione.

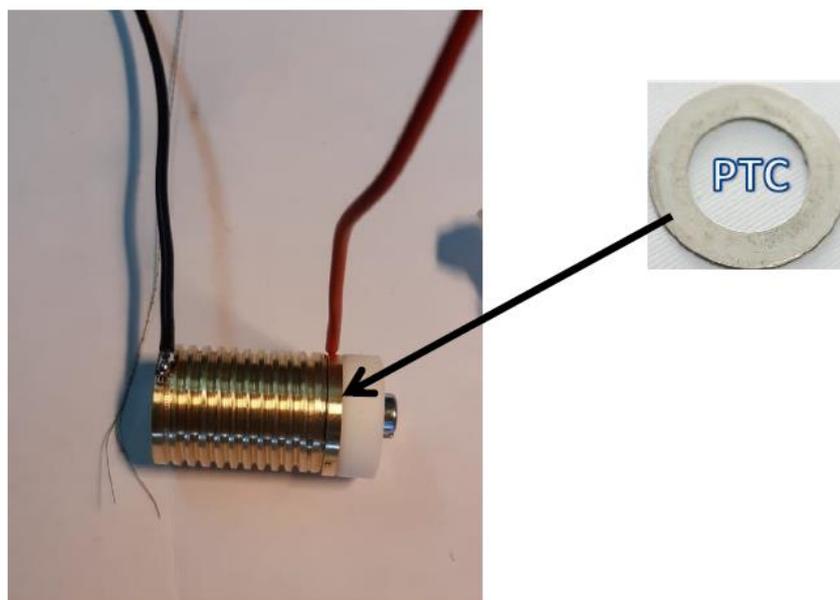


Figura 54 Finta batteria per test del PTC

La finta batteria è stata testata in un set-up di prova, che è illustrato in Figura 55, Figura 56 e Figura 57. Il PTC è stato messo in serie ad un carico (resistenza pari a circa 0.5 ohm) e ad un tester per la misura della corrente. Il PTC è stato, poi, alimentato:

- variando la corrente a temperatura ambiente;
- variando la temperatura del PTC con un riscaldatore (vedi Figura 57) a parità di corrente alimentata. I test sono stati eseguiti a diverse correnti di alimentazione, caratteristiche della cella NCR18650B protetta, da cui il PTC è stato rimosso:
  - la corrente standard indicata dal produttore della cella PANASONIC, ovvero 1.6 A;
  - 3.2 A (1C);
  - 6.4 A (2C);
  - 9.6 A (3C);

È stata misurata la caduta di potenziale ai capi del PTC al fine di valutare la variazione di resistenza dello stesso, all'aumentare della corrente a parità di temperatura e all'aumentare della temperatura a parità di corrente.

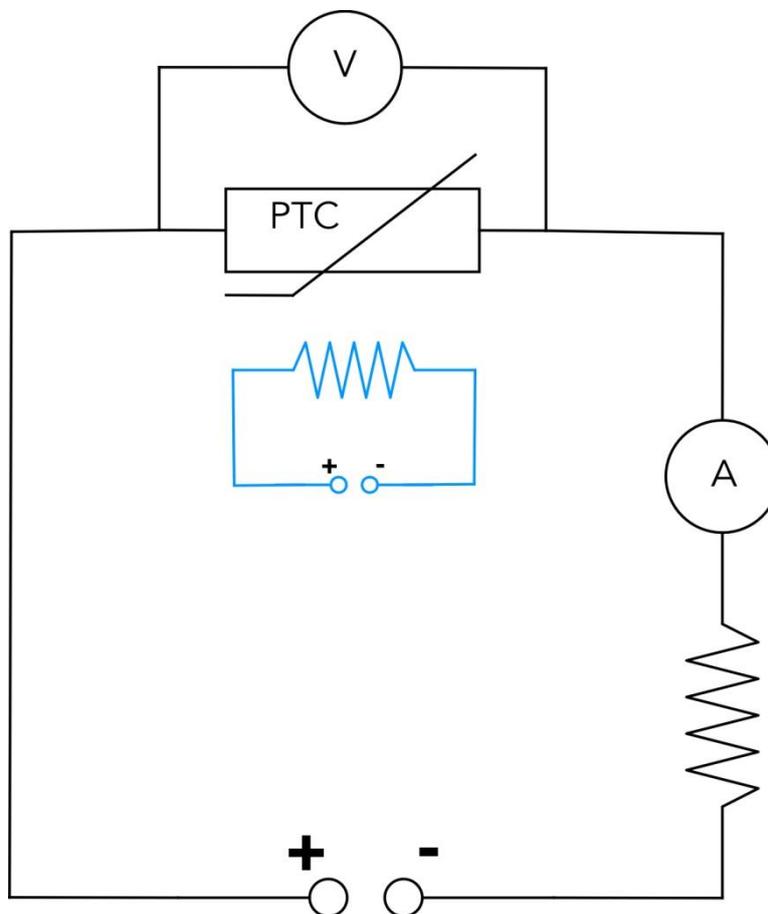


Figura 55 Schema del set-up di prova

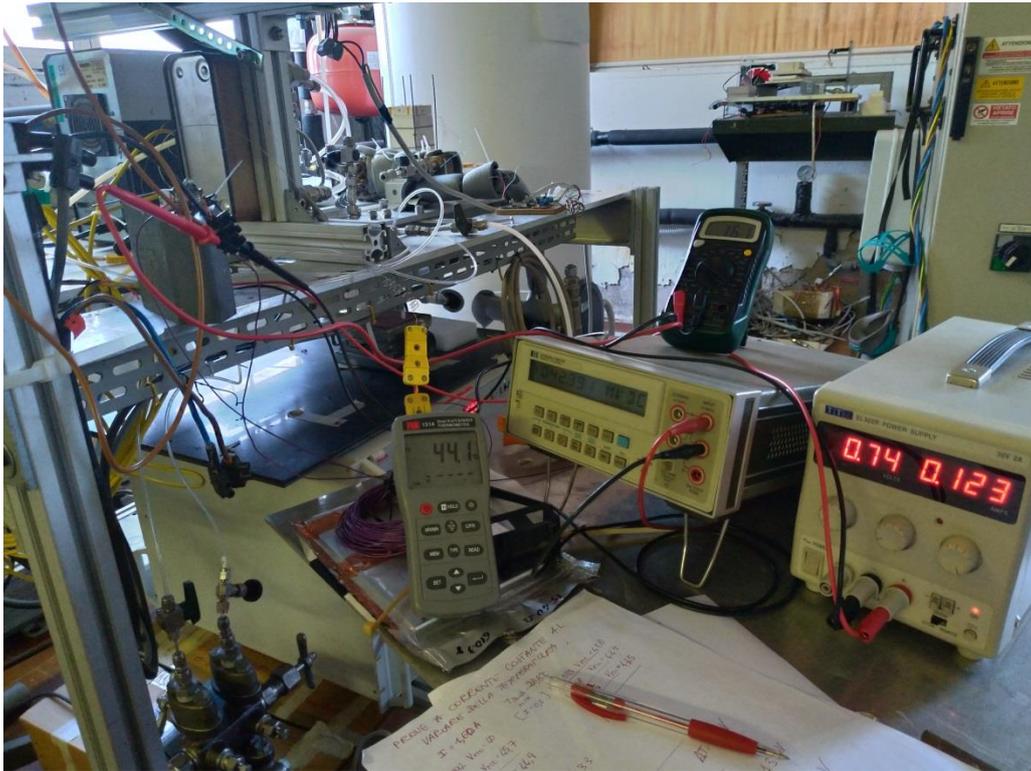


Figura 56 Set-up di prova

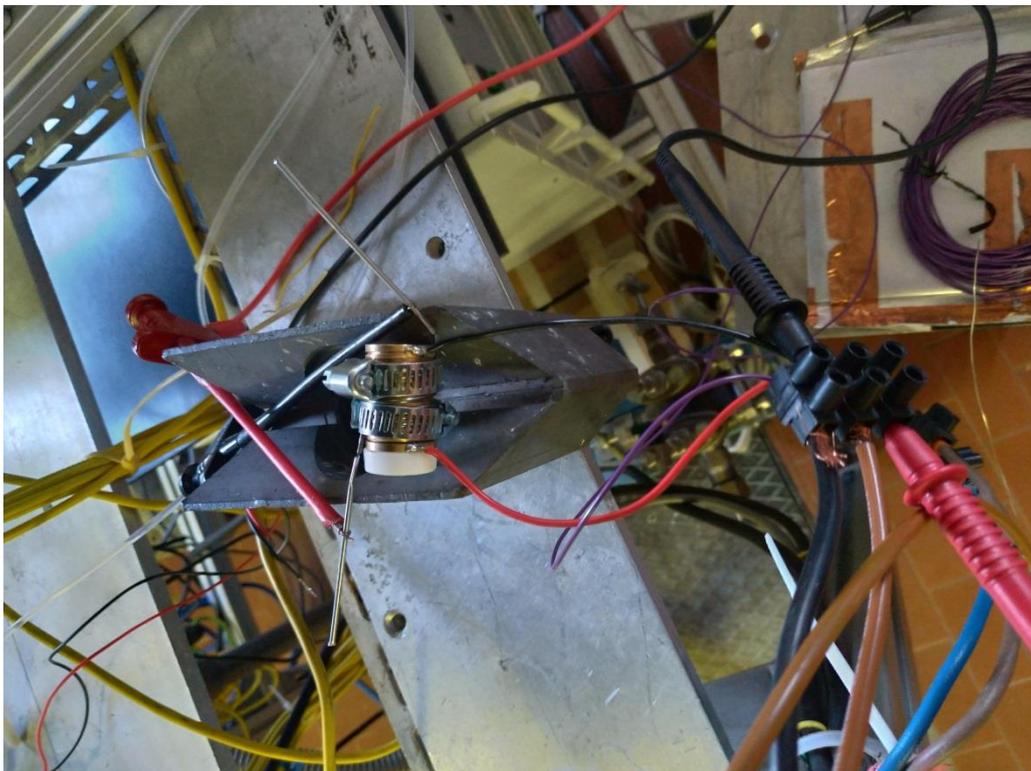


Figura 57 Finta batteria con riscaldatore durante i test

I risultati sono mostrati nelle seguenti tabelle e grafici:

- a temperatura ambiente all'aumentare della corrente non si registra una significativa variazione della resistenza che oscilla attorno ad un valore di circa 0.025 ohm (Figura 58);

- a parità di corrente (corrente standard), ma variando la temperatura del PTC (da 31,5 a 66,8°C) la resistenza varia, invece, tra 0.025 e 0.029 ohm circa in maniera pressoché lineare (Figura 59).
- a parità di corrente (correnti 1C, 2C e 3C) ma variando la temperatura del PTC, la resistenza varia con un andamento parabolico (Figura 60).

**Tabella 7 Resistenza del PTC al variare della corrente a temperatura ambiente**

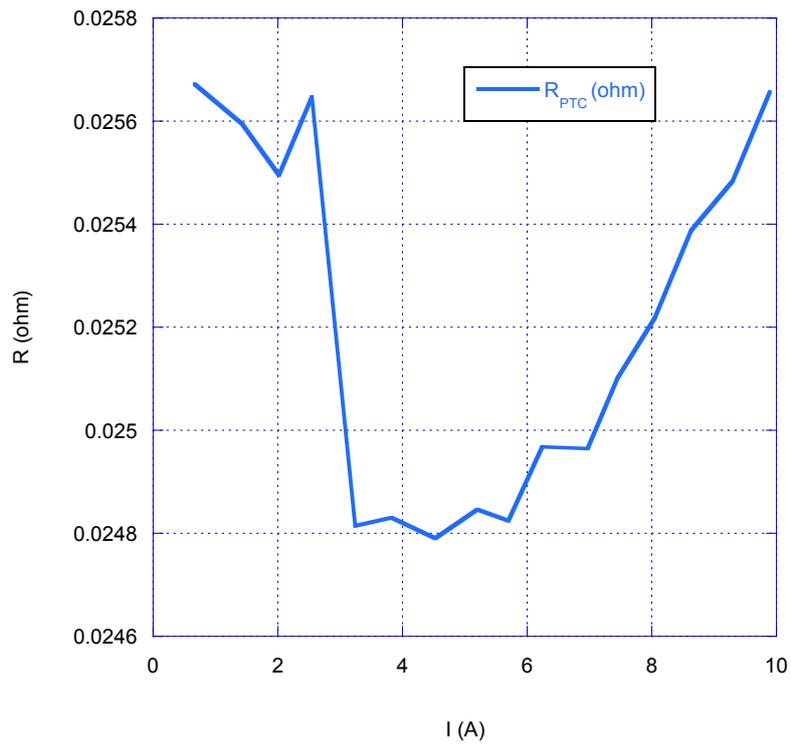
I (A)	V <sub>ALIM</sub> (V)	V <sub>PTC</sub> (mV)	R <sub>PTC</sub> (ohm)
0.67	0.3	17.2	0.025671642
1.43	0.6	36.6	0.025594406
2.02	0.9	51.5	0.02549505
2.55	1.2	65.4	0.025647059
3.24	1.5	80.4	0.024814815
3.83	1.8	95.1	0.024830287
4.53	2.1	112.3	0.024790287
5.2	2.4	129.2	0.024846154
5.7	2.7	141.5	0.024824561
6.24	3	155.8	0.024967949
6.97	3.3	174	0.024964132
7.45	3.6	187	0.025100671
8.05	3.9	203	0.025217391
8.63	4.2	219.1	0.025388181
9.3	4.5	237	0.025483871
9.9	4.8	254	0.025656566

**Tabella 8 Resistenza del PTC al variare della temperatura a parità di corrente alimentata (1.6 A)**

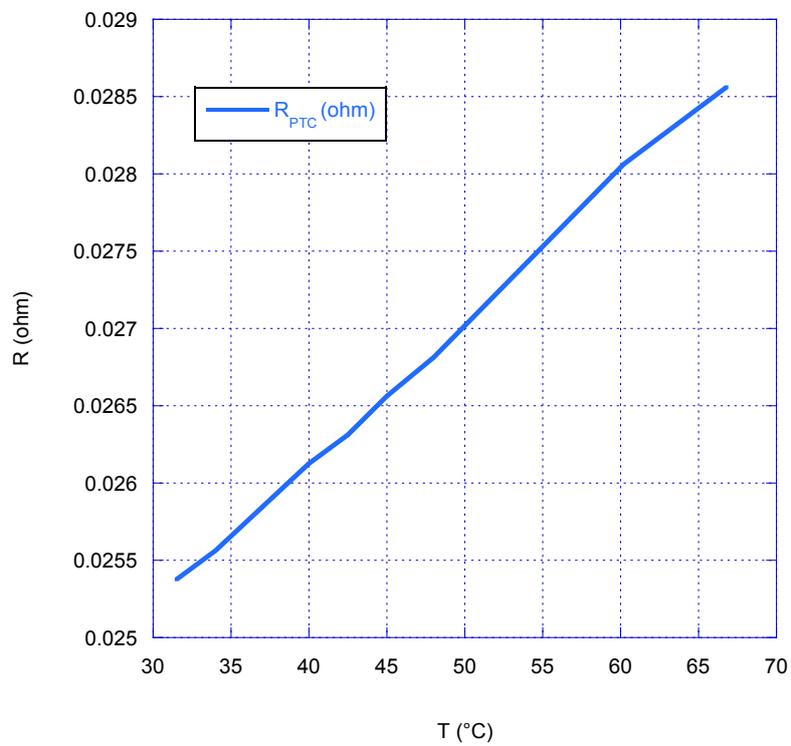
T <sub>PTC</sub> (°C)	V <sub>PTC</sub> (mV)	R <sub>PTC</sub> (Ω)
31.5	40.6	0.025375
34	40.9	0.025563
40	41.8	0.026125
42.5	42.1	0.026313
45	42.5	0.026563
48	42.9	0.026813
53.5	43.8	0.027375
60.2	44.9	0.028063
66.8	45.7	0.028563

**Tabella 9 Resistenza del PTC al variare della temperatura per tre differenti correnti alimentate (3.2 A, 6.4 A e 9.6 A).**

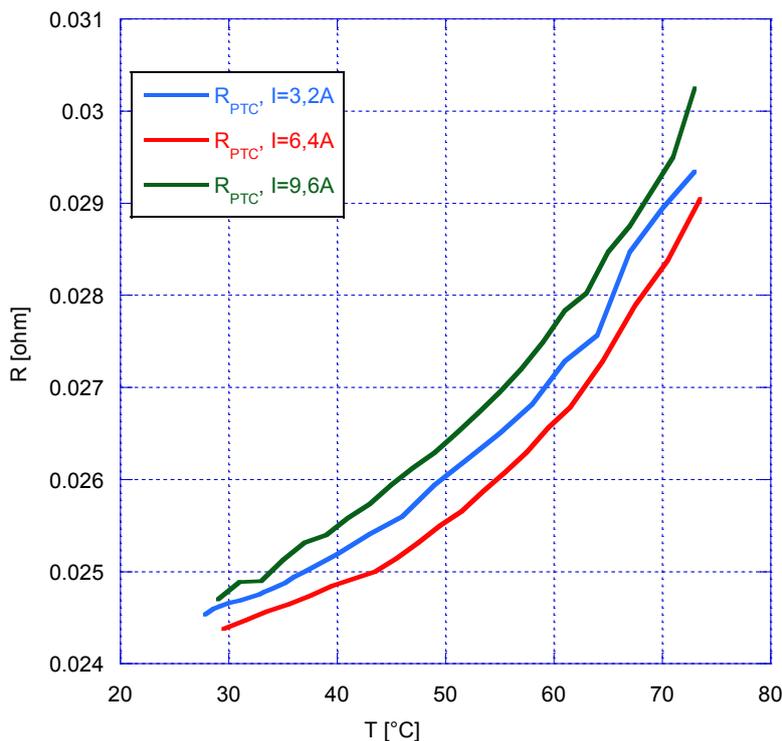
I=3,2 A			I=6,4 A			I=9,6 A		
T <sub>PTC</sub> (°C)	V <sub>PTC</sub> (mV)	R <sub>PTC</sub> (Ω)	T <sub>PTC</sub> (°C)	V <sub>PTC</sub> (mV)	R <sub>PTC</sub> (Ω)	T <sub>PTC</sub> (°C)	V <sub>PTC</sub> (mV)	R <sub>PTC</sub> (Ω)
27.8	78.5	0.024531	29.5	156	0.024375	29	237.1	0.024697917
28.6	78.7	0.024594	31.5	156.6	0.02446875	31	238.9	0.024885417
29.2	78.8	0.024625	33.5	157.2	0.0245625	33	239	0.024895833
30	78.9	0.024656	35.5	157.7	0.024640625	35	241.2	0.025125
31.1	79	0.024688	37.5	158.3	0.024734375	37	243	0.0253125
32.8	79.2	0.02475	39.5	159	0.02484375	39	243.8	0.025395833
33.3	79.3	0.024781	41.5	159.5	0.024921875	41	245.6	0.025583333
34	79.4	0.024813	43.5	160	0.025	43	247	0.025729167
35.2	79.6	0.024875	45.5	160.9	0.025140625	45	249	0.0259375
36	79.8	0.024938	47.5	162	0.0253125	47	250.8	0.026125
37	80	0.025	49.5	163.2	0.0255	49	252.4	0.026291667
40	80.6	0.025188	51.5	164.2	0.02565625	51	254.4	0.0265
43	81.3	0.025406	53.5	165.6	0.025875	53	256.5	0.02671875
46	81.9	0.025594	55.5	166.9	0.026078125	55	258.7	0.026947917
49	83	0.025938	57.5	168.3	0.026296875	57	261.1	0.027197917
52	83.9	0.026219	59.5	170	0.0265625	59	263.9	0.027489583
55	84.8	0.0265	61.5	171.4	0.02678125	61	267.2	0.027833333
58	85.8	0.026813	64.5	174.6	0.02728125	63	269	0.028020833
61	87.3	0.027281	67.5	178.5	0.027890625	65	273.3	0.02846875
64	88.2	0.027563	70.5	181.6	0.028375	67	276	0.02875
67	91.1	0.028469	73.5	185.9	0.029046875	69	279.6	0.029125
70	92.6	0.028938				71	283.2	0.0295
73	93.9	0.029344				73	290.4	0.03025



**Figura 58 Resistenza del PTC al variare della corrente a temperatura ambiente.**



**Figura 59 Resistenza del PTC al variare della temperatura a parità di corrente alimentata (1.6 A)**



**Figura 60 Resistenza del PTC al variare della temperatura per tre differenti correnti alimentate (3.2 A, 6.4 A e 9.6 A)**

L'andamento della resistenza in funzione della temperatura è pressoché equivalente per tutte le correnti di alimentazione (Figura 60). Tuttavia, a parità di temperatura, le resistenze per una corrente di 9,6 A sono più alte di circa 0.5-1 mΩ rispetto alle resistenze misurate per una corrente di 3,2 A.

Alle correnti più alte (6,4 A e 9,6 A) è stato necessario attivare il riscaldatore per raggiungere i 73°C solo in una fase avanzata dei test: il PTC durante il passaggio della corrente a causa della sua stessa resistenza, difatti, genera calore causando un aumento notevole di temperatura.

Il riscaldatore è stato attivato:

- raggiunti i 43,5°C per una corrente di 6,4 A
- raggiunti i 67°C per una corrente di 9,6 A

L'aumento di temperatura in corrispondenza del PTC è, con molta probabilità, la causa dell'aumento di temperatura rilevato in corrispondenza del trasportatore di corrente positivo in tutti i test eseguiti sulle celle commerciali NCR18650B (paragrafi 2.1, 2.2 e 3.1). La differenza di temperatura registrata tra anodo e catodo per le intensità di corrente maggiori (3C) supera anche i 15°C (Figura 3).

## 6 Conclusioni

In questo lavoro è stato effettuato un confronto tra celle agli ioni di litio con diversi materiali anodici (grafite e Litio Titanato Ossido) sottoposte a test di abuso elettrico di sovraccarica. I test sono stati eseguiti con diverse intensità di corrente per analizzare gli effetti al variare della corrente erogata e a diverse temperature ambiente.

Le batterie agli ioni di litio con anodo LTO, sebbene considerate intrinsecamente più sicure, hanno subito thermal runaway durante i test di sovraccarica.

Al contrario, l'intervento del CID nelle celle agli ioni di litio con anodo in grafite ha evitato l'incendio, l'esplosione e persino il venting delle celle sovraccaricate. Per correnti di overcharge elevate (3C) la temperatura ha sempre superato i 60 ° C prima dell'intervento del CID, mentre per correnti inferiori la temperatura ha superato di poco i 40 ° C. La presenza dei dispositivi di protezione al polo positivo provoca un aumento della resistenza al passaggio di corrente, con conseguente aumento localizzato della

temperatura: ciò è stato dimostrato con specifici test realizzati sul PTC in un loop dedicato. Il CID, invece, si è dimostrato inefficace a temperature superiori ai 50°C: temperature che potrebbero essere raggiunte nel pianale di un'auto elettrica parcheggiata al sole durante l'estate. Inoltre, nei test che hanno rilevato un malfunzionamento del CID si è verificato che l'alimentazione con piccole correnti, su celle abusate, può comportare un significativo aumento di temperatura anche in tempi rapidi. Confrontando i risultati ottenuti alle diverse temperature iniziali (da 20 a 50°C), si può dedurre che, all'aumentare della temperatura, diminuisce il SOC% massimo raggiunto (da 114 a 127).

Per le celle LTO i risultati hanno mostrato che il SOC% di thermal runaway aumenta al diminuire della corrente erogata: al contrario, la temperatura superficiale massima aumenta con l'aumento del C-rate, sebbene nei test con C-rate più basso venga accumulata più energia durante i test di sovraccarica. Per le celle con anodo LTO i test hanno, inoltre, evidenziato che all'aumentare della corrente di sovraccarica, il thermal runaway ha portato ad un rilascio di energia più violento e improvviso con la generazione di fiamme. È stato, inoltre, dimostrato, che pur interrompendo la carica ad un SOC% inferiore rispetto a quello di thermal runaway, la cella continua a riscaldarsi e va incontro al venting. S'innescano, quindi, reazioni interne che non è possibile interrompere staccando l'alimentazione.

## 7 Riferimenti bibliografici

1. N. Andrenacci, M. Pasquali, F. Vellucci, C. Menale, F. D'Annibale, L. Simonetti, V. Sglavo, "Attività preliminari per la realizzazione dei test di laboratorio su accumuli elettrochimici per autotrazione e definizione di indicatori dello SoH delle singole celle", Report RdS/PTR2019/014A.
2. Q. Feng Yuana, F. Zhao, W. Wang, Y. Zhaoc, Z. Liang, D. Yan, "Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta* 178 (2015) 682–688.
3. N. Mao, Z. Wang, Y. Chung, C. Shu, "Overcharge cycling effect on the thermal behavior, structure, and material of lithium-ion batteries.", <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114147>.
4. Y. Liu, R. Huo, H. Qin, X. Li, D. Wei, T. Zeng, "Overcharge investigation of degradations and behaviors of large format lithium ion battery with Li(Ni0.6Co0.2Mn0.2)O2 cathode", *Journal of Energy Storage* 31 (2020) 101643.

## 8 Abbreviazioni ed acronimi

BMS = Battery Management System

CID = Current Interrupt Device

I = intensità di corrente

LTO = Litio Titanato Ossido

P = pressione

PCB = Printed Circuit Board

PTC = Positive Temperature Coefficient

R = Resistenza

SEM = Microscopio elettronico a scansione

SOC = State Of Charge

t = tempo

T = temperatura

V = tensione

**Pedici**

amb = ambiente

c = centro

max = massimo

n = negativo

p = positivo

sovr = sovraccarica

0 = iniziale