



Ricerca di Sistema elettrico

Batterie Litio-ione: sulla catena degli eventi termici che può condurre a esplosione ed incendio

Cinzia Di Bari, Vincenzo Sglavo

ATTERIE LITIO-IONE: SULLA CATENA DEGLI EVENTI TERMICI CHE PUÒ CONDURRE A ESPLOSIONE ED INCENDIO.

Autori: Cinzia Di Bari e Vincenzo Sglavo (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Materiali e tecnologie per l'accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Definizione di procedure di prova per analisi di sicurezza di sistemi di accumulo elettrochimico

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Si ringrazia il dott. Mario Conte per aver creduto nella necessità di proseguire le attività del Laboratorio ENEA DTE PCU STMA sulla sicurezza dei sistemi di accumulo elettrochimico. Si ringrazia l'ing. Nicola Ranieri per aver autorizzato la Squadra di pronto Intervento del CR Casaccia, a partecipare fattivamente a questa attività.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CONSIDERAZIONI INIZIALI.....	5
2.1 RUNAWAY DI UNA CELLA LITIO-IONE.....	7
2.2 IL CONCETTO DI “SICUREZZA INTRINSECA”.....	10
2.3 LA FINESTRA OPERATIVA DELLE BATTERIE LITIO-IONE.....	12
2.3.1 <i>Over-Voltage</i>	13
2.3.2 <i>Under-voltage / Over-discharge</i>	14
2.3.3 <i>State of Charge</i>	14
2.3.4 <i>Low temperature operation</i>	14
2.3.5 <i>High temperature operation</i>	15
2.3.5.1 Thermal runaway.....	15
2.3.6 <i>Effetti della composizione chimica del catodo</i>	15
2.3.7 <i>Fatica meccanica</i>	16
2.3.8 <i>Modalità di carica e scarica: la qualità del ciclo di vita</i>	16
2.3.9 <i>Battery Management System (BMS)</i>	17
3 METODOLOGIA DI STUDIO DI UNA REAZIONE RUNAWAY E SCHEMA DI ANALISI DELLE PUBBLICAZIONI.....	18
4 SINTESI DELL’ANALISI DELLE PUBBLICAZIONI SELEZIONATE.....	20
5 CONCLUSIONI.....	24
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	25
7 ALLEGATO. ANALISI DI DIECI STUDI DI CARATTERIZZAZIONE DELLA TOLLERANZA AD ABUSO DI BATTERIE LITIO-IONE.....	26

Sommario

Il rischio di esplosione ed incendi delle tecnologie Litio-ione è connesso alla loro composizione chimica e ai meccanismi delle reazioni chimiche parassite che possono avvenire durante il loro normale funzionamento o in condizioni di abuso. Tali fenomeni sono stati indagati, a livello di unità di accumulo elementari (celle) in vari studi che differiscono tra loro per chimica del catodo, fattori di forma delle celle studiate, condizioni di prova e tecniche strumentali impiegate. In questo rapporto tecnico sono stati raccolti gli studi più rappresentativi con lo scopo di evidenziare tali differenze e di chiarire il comportamento di tali sistemi rispetto all'innalzamento della temperatura interna e di quella esterna, inclusi: l'effettiva presenza del Litio metallico in relazione alle condizioni in cui questo può avvenire e la conoscenza della composizione chimica della fase gassosa che sviluppa durante i fenomeni di *swallowing*, *venting* e *runaway*. Queste informazioni sono necessarie per sviluppare adeguati sistemi di prevenzione e protezione, effettuare l'Analisi di Rischio, definire le procedure di intervento in caso di emergenza e per valutare la fattibilità della messa a punto di una procedura di prova per incendio ed esplosione, selezionando le tecniche strumentali e le configurazioni sperimentali più idonee. Per non appesantire il testo, l'analisi dettagliata delle pubblicazioni è stata inserita al Capitolo 7, come Allegato e parte integrante del presente RT.

1 Introduzione

Le batterie Litio-ione sono dispositivi chimici con una grande capacità di accumulo energetico: energia chimica che si converte in energia elettrica, quando richiesta. Come già evidenziato nel corso di uno studio preliminare[1], la presenza di sostanze pericolose sia per l'uomo che per l'ambiente, quali solventi organici infiammabili, ossidi di metalli pesanti e di litio, carbonio, sali di litio, rende questi dispositivi potenzialmente pericolosi già nelle normali condizioni di funzionamento: il rischio di esplosione ed incendi delle tecnologie Litio-ione è connesso alla loro composizione chimica e alle condizioni di utilizzo come: temperatura (T), stato di carica (SOC), tensione di lavoro (V), velocità di carica e scarica.

Le specifiche tecniche redatte dai produttori individuano un range di temperature e di tensioni di esercizio, cioè una "finestra" di corretto funzionamento, la cosiddetta "Finestra Operativa", al cui interno sono assicurate le prestazioni dichiarate, inclusa la "vita media", e la sicurezza.

Le deviazioni da queste condizioni possono essere volontarie (abuso) o involontarie, legate cioè alla qualità dei materiali impiegati o al guasto dei dispositivi interni di sicurezza o del BMS, il sistema di gestione elettronico ed intelligente che ne assicura il funzionamento: l'analisi di rischio condotta su sistemi di accumulo Litio-ione può predire le conseguenze di un guasto o di un malfunzionamento di questi dispositivi ma, fermo resta, che nel caso peggiore (il *worst case*) ovvero quando tutte le protezioni vanno in guasto, un sistema di accumulo Litio-ione segue un comportamento che dipende, sostanzialmente, dalla sua composizione chimica e ad una serie di reazioni chimiche indesiderate che vengono iniziate dall'innalzamento della temperatura interna o di quella esterna.

Tale comportamento è indagato da vari gruppi di ricerca che hanno pubblicato i risultati dei loro studi. Gli approcci sono diversi e funzionali alle culture specifiche dei ricercatori o ai risultati che si desiderava ottenere. Le tecniche analitiche e le condizioni sperimentali sono anche esse funzionali ai risultati prodotti e, questi ultimi, dipendono anche dalla dimensione dei sistemi indagati e dalla loro composizione chimica. Ricordiamo, infatti, che una caratteristica fondamentale delle tecnologie Litio-ione e la diversità delle composizioni catodiche, da cui dipende la posizione della "finestra" di funzionamento, ovvero le caratteristiche di prestazione.

In questo rapporto tecnico sono stati analizzati dieci studi rappresentativi allo scopo di evidenziare tali differenze e di chiarire il comportamento dei sistemi di accumulo Litio-ione rispetto all'innalzamento della temperatura interna e di quella esterna, inclusi: l'effettiva presenza del Litio metallico in relazione alle condizioni in cui questo può avvenire e la conoscenza della composizione chimica della fase gassosa che sviluppa durante i fenomeni di *swallowing*, *venting* e *runaway*. A tale scopo è stata messa a punto una procedura di analisi della letteratura scientifica finalizzata ad acquisire informazioni per la sicurezza ovvero per: progettare più accuratamente le nostre procedure di prova per incendio ed esplosione, selezionando le tecniche strumentali e le configurazioni sperimentali più idonee e progettandone l'acquisizione; effettuare l'Analisi di Rischio con i metodi strutturati; definire procedure di intervento in caso di emergenza; sviluppare sistemi di prevenzione (inclusa la corretta progettazione dei BMS), protezione e allarme, anche attraverso lo sviluppo di sensoristica ambientale; acquisire le competenze per una efficace consulenza normativa.

Per non appesantire il testo, l'analisi dettagliata delle pubblicazioni è stata inserita al Capitolo 7, come Allegato e parte integrante del presente RT.

2 Considerazioni iniziali

Le celle al litio ione, da un punto di vista elettrochimico, sono formate da un anodo di grafite, un elettrolita (principalmente LiPF_6) disciolto in un solvente organico (principalmente carbonati alchilici), un catodo formato da una struttura cristallina in grado di ospitare Li^+ (generalmente ossidi metallici ma nuove tecnologie prevedono, come ospite, il fosfato di ferro) e una membrana polimerica porosa che funge da setto separatore. In particolare, **una cella carica** (da 0% SOC a 100%SOC corrispondente alla "finestra" di

tensione di esercizio) è costituita da grafite contenente litio (formalmente allo stato metallico) intercalato tra i suoi piani reticolari e da un catodo depauperato in litio. Al contrario, la **cella scarica** ($V = 0$ Volt) è costituita da grafite pura all’anodo e da ossido litiato stechiometricamente al catodo: i sistemi di accumulo Litio-ione sono immessi sul mercato in forma stabile ovvero dopo una prima carica, necessaria a portare i sistemi alla tensione minima di esercizio e per la formazione del SEI.

Nel corso dei nostri studi è [2], nel 2012 sono stati esaminati alcuni lavori importanti e poi sono stati effettuati alcuni test calorimetrici. In particolare, sono state effettuate prove DSC sull’elettrolita (solventi + LiPF₆) e su **miscele dell’elettrolita con una tipica sostanza catodica che hanno mostrato** andamenti endotermici prima dei 250 °C per poi dare luogo a fenomeni esotermici che sembrano essere **inibiti** dalla presenza del materiale catodico. Analizzando tali studi e le prove sperimentali si possono fare alcune ipotesi sui meccanismi di azione **dell’innalzamento della Temperatura interna, utili anche per riuscire ad interpretare in modo pro-attivo i segnali di malfunzionamento di un sistema di accumulo:**

- il calore fornito dall’esterno viene assorbito dalle miscele di reazione per raggiungere l’energia di attivazione dei fenomeni esotermici, ovvero: innescarli;
- la concentrazione del Li⁺ intercalato al catodo e all’anodo, di fatto correlata al SOC (*state of charge*) aumenta la reattività dell’elettrolita, ovvero potrebbe diminuire la temperatura di innesco dei fenomeni esotermici e della T_{onset} per il runaway della cella;
- Si forma Litio metallico? Formalmente sì: è la semicoppia redox Li⁺/Li⁰ la base di questa tecnologia che, in prima approssimazione, può essere considerata una cella a concentrazione. La letteratura consultata non fornisce una risposta precisa. Ma è ragionevole pensare che **il Litio metallico possa accumularsi all’anodo durante la fase di carica** (entrano elettroni nel sistema e a questo consegue la formale ossidazione del Li⁺): durante questa fase lo ione litio si sposta dal catodo e va verso l’anodo di carbonio: lo ione litio trova, nei piani di intercalazione della grafite [3], gli orbitali π del Carbonio. Infatti, si ricorda che il C grafitico ha una ibridazione sp^2 , con 3 orbitali sp^2 utilizzati per la formazione di 3 legami σ con altrettanti atomi di carbonio, e 1 orbitale p_z con 1 elettrone delocalizzato in un legame C-C di tipo π delocalizzato al di sopra e al di sotto del piano molecolare nei quali è presente 1 elettrone statisticamente delocalizzati nel tempo e nello spazio. Il carbonio forma, nella grafite, molecole a 6 atomi di C in forma esagonale planare che formano il reticolo planare noto come grafite. I piani di grafite sono a distanza maggiore della distanza di legame e sono legati tra loro da Forze di Van der Waals. (Figura 1)

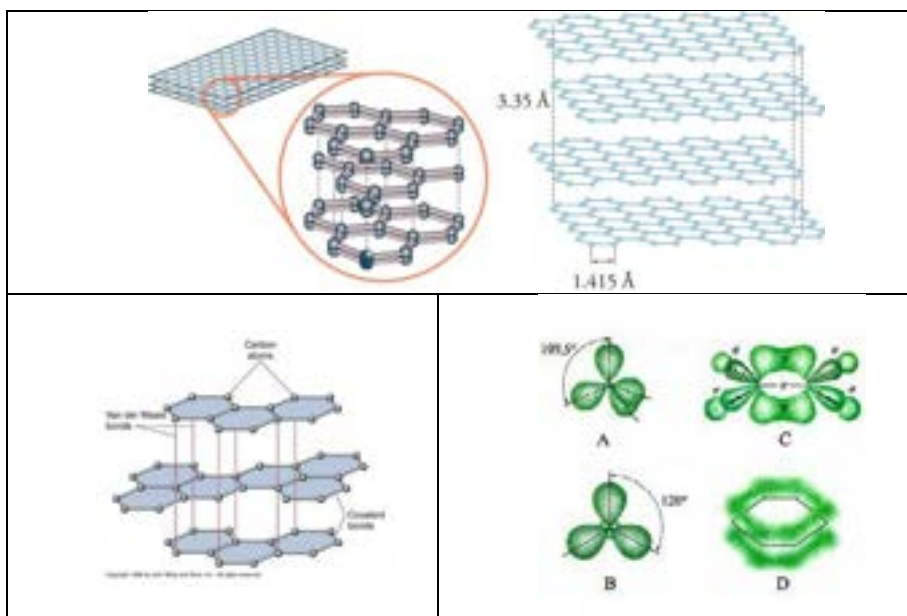


Figura 1. Struttura della grafite ed ibridazione del Carbonio al suo interno

2.1 Runaway di una cella Litio-ione

Il *runaway* o *thermal runaway* di una cella Litio-ione rappresenta l'evento indesiderato che porta alla rottura catastrofica della cella, con sviluppo di esplosione ed incendio: il cosiddetto "caso (di guasto) peggiore". E' necessario precisare cosa si intende con queste locuzioni.

Innanzitutto, il termine *runaway* è riferito al corpo di reazioni chimiche non desiderate che porta alla decomposizione di una o più sostanze chimiche presenti in una cella Litio-ione.

Tali reazioni sono reazioni fuggitive autocatalitiche o *runaway reaction* la cui esistenza è stata la fonte di incidenti gravissimi avvenuti nell'industria chimica di processo e il cui comportamento è stato studiato successivamente con tecniche calorimetriche. Il CCPS [4] definisce e tratta tali reazioni come segue:

Runaway reactions occur when the heat generation rate from a reacting mass exceeds the rate at which heat can be removed, causing an uncontrolled rise in temperature.

In the absence of adequate overpressure relief [n.d.r: o in caso di guasto del dispositivo oppure in caso di errato dimensionamento] , if the heat of reaction exceeds the cooling capacity, the reaction rate can accelerate (runaway) and may result in a gas evolution rate that overwhelms the vent header system.

(...) During runaway reactions, the temperature can rise significantly, which may favour different reactions. If this occurs, the composition may shift to produce a more toxic offgas, as occurred at Seveso, Italy. If there is the potential for a runaway reaction, the characteristics and composition of off-gases should be understood and an appropriate treatment selected.

Ma il concetto di *runaway* è stato esteso a partire dall'ingegneria chimica, ad altri campi del sapere: ingegneria civile, ingegneria elettrica, astrofisica. E Wikipedia [5] ne tratta in maniera sintetica:

Thermal runaway is a situation where an increase in temperature changes the conditions in a way that causes a further increase in temperature, often leading to a destructive result. It is a kind of uncontrolled positive feedback.

In other words, "thermal runaway" describes a process which is accelerated by increased temperature, in turn releasing energy that further increases temperature. In chemistry (and chemical engineering), this risk is associated with strongly exothermic reactions that are accelerated by temperature rise. In electrical engineering, thermal runaway is typically associated with increased current flow and power dissipation, although exothermic chemical reactions can be of concern here too. Thermal runaway can occur in civil engineering, notably when the heat released by large amounts of curing concrete is not controlled. In astrophysics, runaway nuclear fusion reactions in stars can lead to nova and several types of supernova explosions, and also occur as a less dramatic event in the normal evolution of solar mass stars, the "helium flash".

Per quanto riguarda le batterie, Wikipedia le cita espressamente:

Batteries. When handled improperly, or if manufactured defectively, some rechargeable batteries can experience thermal runaway resulting in overheating. Sealed cells will sometimes explode violently if safety vents are overwhelmed or nonfunctional. Especially prone to thermal runaway are lithium-ion batteries... Reports of exploding cellphones occasionally appear in newspapers. In 2006, batteries from Apple, HP, Toshiba, Lenovo, Dell and other notebook manufacturers were recalled because of fire and explosions.

The Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration (PHMSA) of the U.S. Department of Transportation has established regulations regarding the carrying of certain types of batteries on airplanes because of their instability in certain situations. This action was partially inspired by a cargo bay fire on a UPS airplane. One of the possible solutions is in using safer and less reactive anode (lithium titanates) and cathode (lithium iron phosphate) materials — avoiding the cobalt electrodes in many lithium rechargeable cells — together with non-flammable electrolytes based on ionic liquids.

Ritornando all'ingegneria chimica, si legge:

In chemical engineering, thermal runaway is also called thermal explosion, that is a process by which an exothermic reaction goes out of control, often resulting in an explosion. It is also known as a runaway reaction in organic chemistry.

Mi preme continuare ad illustrare il concetto *runaway* quando applicato dall'ingegneria chimica ai processi, in quanto una batteria è senza dubbio assimilabile ad un reattore chimico di dimensioni che vanno dalla scala di laboratorio (batteria 18650) alla scala di impianto industriale: una approssimazione che ci serve.

L'*Health and Safety Executive* inglese si occupa, tra le altre cose, dei regimi autorizzativi ed ispettivi degli impianti chimici industriali. A tal fine la sua attività è intensa e finalizzata, soprattutto, a promuovere la prevenzione dei rischi. In un opuscolo dedicato alla **sicurezza delle reazioni chimiche** [6], la reazione di R. viene trattata come il fenomeno più importante. Innanzitutto, il dovere di valutare i rischi del proprio processo chimico coincide con un investimento in *LOSS PREVENTION*:

Incidents occur because of:

- *inadequate understanding of the process chemistry and thermochemistry;*
- *inadequate design for heat removal;*
- *inadequate control systems and safety systems; and*
- *inadequate operational procedures, including training.*

These are some of the key factors you should consider in defining a safe process.

You must assess the risks of your chemical processes but this does not need to be time-consuming or expensive. You should then ensure that the systems in place reduce the risk of runaway to a level that is as low as reasonably practicable. The effort you take to do this should reflect the complexity of the process and the scale of risks involved.

(...) A chemical reaction that goes out of control and runs away can create a serious incident with the risk of injury to people and damage to property and the environment.

La valutazione dei rischi di un processo chimico: in cosa consiste? come si fa? Che rischi possono presentare le reazioni chimiche?

In realtà, il primo passo da fare per gestire i rischi è: **INDIVIDUARE I PERICOLI** specifici dei nostri processi, ovvero delle reazioni chimiche che avvengono nel corso di un processo di sintesi, di trasformazione, ecc. Materia ed energia che si trasformano vanno conosciuti: le informazioni necessarie per questa azione sono, è da notare, le stesse che hanno consentito di "mettere in impianto" una determinata produzione: dati chimici, chimico-fisici, cinetici e termodinamici e condizioni operative:

To determine the hazards of a reaction, you need information on the chemistry and thermochemistry of the reaction. This includes:

- *the possibility of thermal decomposition of raw materials, intermediates, products and by-products;*

- *whether exothermic runaway can occur; and*
- *the rate and quantity of heat and gas produced by the reaction.*

*As it is not safe to test unknown reactions in a full-size reactor, various techniques and tests have been developed to **provide predictive data**.*

The main methods are:

- *literature data and calculation, to give preliminary information;*
- *basic screening tests, such as differential scanning calorimetry (ndr: DSC) or carius tube;*
- *isothermal calorimetry (mainly to measure reaction kinetics and heats of reaction);*
- *adiabatic calorimetry (ndr: ARC) (mainly to examine runaways); and*
- *relief vent sizing tests.*

There is no standard procedure that can be followed for all reactions – *the aim is to obtain the data you need to assess the risk adequately. To avoid undue time and effort, any investigation should reflect the complexity of reaction and the size of the risks involved. Further information on assessing reaction hazards is given in the References at the end of this guidance.*

Naturalmente, questi studi richiedono solide ed appropriate competenze scientifiche:

Assessment of chemical reaction hazards, the selection of suitable test methods and the interpretation of results should be carried out by competent, experienced personnel. It may not be cost-effective for a smaller firm to buy specialised test equipment and you may want to use a test house or consultancy. Trade associations and the Institution of Chemical Engineers' register can identify consultants familiar with the process and so help in the selection process. Your insurers may also be able to provide technical advice to help you assess your chemical processes.

Quali sono le misure di sicurezza da adottare?

Once you know what the risks are, you can select the measures to ensure safe operation. You can ensure safe operation in a number of ways, by using:

- *inherently safer methods, which eliminate or reduce the hazard;*
- *process control, which prevents a runaway reaction occurring; and*
- *protective measures, which limit the consequences of a runaway.*

Dunque, una reazione chimica esotermica o, più semplicemente, una miscela di reazione, costituita da reagenti e prodotti, in equilibrio tra loro:



può degenerare in runaway quando il calore di reazione non viene smaltito efficacemente e tale accumulo può innescare reazioni chimiche indesiderate e autocatalitiche tra A, B, C e D o decomposizione di uno o più dei reagenti con produzione di sostanze gassose:

An exothermic reaction can lead to thermal runaway, which begins when the heat produced by the reaction exceeds the heat removed. The surplus heat raises the temperature of the reaction mass, which causes the rate of reaction to increase. This in turn accelerates the rate of heat production. An approximate rule of thumb suggests that reaction rate – and hence the rate of heat generation – doubles with every 10 °C rise in temperature. Thermal runaway can occur

because, as the temperature increases, the rate at which heat is removed increases linearly but the rate at which heat is produced increases exponentially. Once control of the reaction is lost, temperature can rise rapidly leaving little time for correction. The reaction vessel may be at risk from over-pressurisation due to violent boiling or rapid gas generation. The elevated Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway hazards and the risk of thermal runaway temperatures may initiate secondary, more hazardous runaways or decompositions. An over-pressure may result in the plant failing catastrophically resulting in blast or missile damage. A release of flammable materials from the process could result in a fire or an explosion in the workroom. Hot liquors and toxic materials may contaminate the workplace or generate a toxic cloud that may spread off-site. There can be serious risk of injuries, even death, to plant operators, and the general public and the local environment may be harmed. At best, a runaway causes loss and disruption of production, at worst it has the potential for a major accident.

Le conseguenze di un fenomeno di *runaway termico* di una reazione esotermica, dipendono dalle quantità di materia coinvolte, ovvero: dalla “scala” del processo. Come dire che, potenzialmente, l’esplosione di un cellulare può provocare danni di tipologia e “magnitudo” diversi rispetto a quelli che potrebbero essere causati da un sistema di accumulo stazionario o da un veicolo elettrico, in quanto aumentano le quantità di materia e di energia messe in gioco. Si cita testualmente:

The scale on which you carry out a reaction can have a significant effect on the likelihood of runaway. The heat produced increases with the volume of the reaction mixture, whereas the heat removed depends on the surface area available for heat transfer. As scale, and the ratio of volume to surface area, increases, cooling may become inadequate. This has important implications for scale-up of processes from the laboratory to production. You should also consider it when modifying a process to increase the reaction quantities.

2.2 Il concetto di “sicurezza intrinseca”

E’ possibile stare sicuri? Esiste il “Rischio Zero”?

NO.

E anche un rischio pari a “1 evento ogni 1.10⁶” anni è una chimera: i fatti (cfr. I cosiddetti “incidenti Rilevanti” che hanno coinvolto gli impianti industriali come Seveso, Bhopal, Chernobil, ecc.) dimostrano che “quello che può accadere, prima o poi accade”: la presenza di un pericolo non va sottovalutata. va gestita e tenuta sotto osservazione.

Ogni oggetto o fatto, incluse le nuove tecnologie, hanno il rovescio della medaglia. Faccio un esempio: le forbici. La loro funzione: tagliare senza fare fatica. E per questo hanno lame taglienti ed affilate e spesso delle punte estremamente acute: esse rendono possibile la loro funzione. Ma ai bimbi si danno forbici di plastica con punte arrotondate e lame poco affilate.: perché? Perché le forbici sono pericolose a causa della loro forma: punte aguzze e lame affilate. Il rischio di farsi male è elevato: i danni possibili vanno dal taglietto sul dito all’accecaamento (la punta in un occhio) e possono essere utilizzate anche per perforare il cuore o un polmone, ovvero uccidere...in caso di abuso. Tutti i giorni facciamo i conti con un paio di forbici. Le batterie Litio-ione, con cui conviviamo ogni giorno, presentano i pericoli sui quali stiamo indagando: possiamo imparare a gestirli.

Presto sarà possibile costruire nuove batterie a basso impatto ambientale e a sicurezza intrinseca. Attualmente sono le tecnologie Litio-ione che ci stanno consentendo di introdurre innovazioni tecnologiche non solo “sognate”, ma anche strategiche e necessarie, grazie alla loro elevato densità di energia: e noi stiamo indagando sui pericoli legati alla loro composizione chimica. Possiamo raggiungere l’obiettivo “sicurezza intrinseca”? Oppure, possiamo mirare a sviluppare tecnologie di accumulo più sicure? Il fatto è che possiamo mirare solo ad una progettazione intrinsecamente più sicura (Figura 2), adottando i quattro

punti elencati dal CCPS dell'AICHE [7] (Figura 3) e dalla normativa internazionale in materia di gestione della sicurezza chimica e dei prodotti chimici, tutela della salute dei lavoratori e tutela dell'ambiente:

- a. MINIMIZZARE la quantità di sostanze pericolose
- b. SOSTITUIRE le sostanze pericolose con quelle che non lo sono o lo sono meno
- c. MODERARE l'impatto di un incidente, attraverso la Prevenzione e la Protezione
- d. SEMPLIFICARE il processo o le modalità di conduzione del processo (ad esempio: ricarica rapida di una batteria fatta all'aperto, in remoto): meno operazioni e fatte meglio diminuiscono il rischio di errore/incidente.

5.2 INHERENTLY SAFER DESIGN

Inherently Safer Technology (IST), also known as Inherently Safer Design (ISD), permanently eliminates or reduces hazards to avoid or reduce the consequences of incidents. IST is a philosophy, applied to the design and operation life cycle, including manufacture, transport, storage, use, and disposal. IST is an iterative process that considers such options, including eliminating a hazard, reducing a hazard, substituting a less hazardous material, using less hazardous process conditions, and designing a process to reduce the potential for, or consequences of, human error, equipment failure, or intentional harm. Overall safe design and operation options cover a spectrum from inherent through passive, active, and procedural risk management strategies. There is no clear boundary between IST and other strategies (Ref. 5-5):

- *ISTs are relative:* A technology can only be described as inherently safer when compared to a different technology, including a description of the hazard or set of hazards being considered, their location, and the potentially affected population. A technology may be inherently safer than another with respect to some hazards but inherently less safe with respect to others and may not be safe enough to meet societal expectations.
- *ISTs are based on an informed decision process:* Because an option may be inherently safer with regard to some hazards and inherently less safe with regard to others, decisions about the optimum strategy for managing risks from all hazards are required. The decision process should consider the entire life cycle, the full spectrum of hazards and risks, and the potential for transfer of risk from one impacted population to another. Technical and economic feasibility of options should also be considered.

A chemical manufacturing process is inherently safer if it reduces or eliminates the hazards associated with materials and operations used in the process and this reduction or elimination is permanent and inseparable. A process with reduced hazards is described as inherently safer compared to a process with only passive, active, and procedural controls. A note of caution, sometimes eliminating a hazard in one place may increase hazards elsewhere.

An inherently safer process should not, however, be considered "inherently safe" or "absolutely safe." While implementing inherently safer concepts will move a process in the direction of reduced risk, it will not remove all risks. No chemical process is without risk, but all chemical processes can be made safer by applying inherently safer concepts (Ref. 5-6).

Inherently safer design should be an essential aspect of any process safety program. If hazards can be eliminated or reduced, extensive layers of protection to control those hazards may not be required or may be less robust. However, inherently safer concepts are not the only process risk management strategy available and may not always be the most effective. A system of strategies that includes both inherently safer design and additional layers of protection may be needed to reduce risks to an acceptable level.

An inherently safer process can offer greater safety potential, often at a lower cost. However, selection of an inherently safer approach does not guarantee that the actual implementation of those approaches will result in a safer operation than an alternate process that is safer due to multiple layers of protection. The traditional strategy of providing layers of protection for a hazardous process can be quite effective, although the expenditure of resources to install and maintain the layers of protection may be very large. In some cases, benefits of the inherently more hazardous technology will be sufficient to justify the costs needed to provide the layers of protection required to reduce its risk to a tolerable level.

Figura 2.

Approaches to the design of inherently safer processes and plants have been grouped into four major strategies (Ref. 5-6):	
<i>Minimize</i>	Reduce quantities of hazardous substances
<i>Substitute</i>	Replace a material with a less hazardous substance
<i>Moderate</i>	Use less hazardous conditions, a less hazardous form of a material, or facilities that minimize the impact of a release of hazardous material or energy
<i>Simplify</i>	Design facilities which eliminate unnecessary complexity and make operating errors less likely and which are forgiving of errors that are made

Figura 3. Approccio alla progettazione di processi a maggiore sicurezza intrinseca

Troviamo l'applicazione di questa "filosofia" in *Electropedia* [8], dalla quale si estrapola la Figura seguente (Figura 4) è possibile pianificare dispositivi di accumulo più sicuri, tenendo conto che la sicurezza inizia negli impianti di produzione (ad esempio, dalla purezza dei materiali di partenza) e prosegue attraverso la progettazione delle loro applicazioni (apparecchiature utilizzatrici, sistemi di ricarica, sistemi di accumulo): un approccio alla sicurezza *Multi-Layer*, che vedremo richiamato e confermato dagli studi analizzati.

1. **Begin with intrinsically safe cell chemistry**
 - Designed in safety measures (See above)
2. **Supplier and production audit**
 - Cell design audit
 - Manufacturer's technical capability
 - Staff (Engineering, Management)
 - Facilities (Materials analysis capability)
 - Manufacturer's quality systems
 - Process controls. (In place and being implemented)
3. **Cell level safety devices**
 - CID (Circuit Interrupt Device)
 - Shut down separator
 - Pressure vent
4. **External circuit devices**
 - PTC resistors (Low power only)
 - Fuses
 - Cell and battery isolation to prevent event propagation
 - Electrical (Contactors)
 - Physical (Separation, barriers)
5. **BMS Software**
 - Monitoring of all key indicators coupled to control actions
 - (Cooling, Power disconnect)
6. **BMS Hardware**
 - Fail safe back-up hardware switch off in case of software failure. Set to slightly higher limits than the software controls
 - Battery switch off in case the low voltage BMS power supply or other system component fails.
7. **Containment**
 - Use multiple low capacity cells which release less energy in case of an event.
 - Design in physical barriers to heat and flame propagation between cells.

Figura 4. Multi Layer Safety Plan (<http://www.mpoweruk.com/safety.htm>)

2.3 La Finestra Operativa delle batterie Litio-ione

La letteratura specialistica, ed anche una "certa" letteratura divulgativa, concorda sulla pericolosità delle batterie Litio-ione. Ma anche sul fatto che le "reazioni chimiche indesiderate" non solo possono provocare esplosione ed incendio ma anche, più semplicemente, essere alla base dell'invecchiamento precoce e del guasto. In generale, le prestazioni delle celle Litio-ione dipendono sia dalla Temperatura (T) che della tensione operativa (V), tanto da poter essere identificata una "Finestra operativa" (in verde, in Figura 5¹), ovvero un campo Temperatura-Tensione di corretto funzionamento, al di fuori del quale una cella può essere irreversibilmente danneggiata a causa di reazioni chimiche indesiderate: nella figura sono rappresentati, in forma schematica e qualitativa, i principali effetti dovuti alle varie deviazioni di T e V, i cui valori differiscono a seconda della chimica di cella e delle specifiche tecniche.

¹ *Electropaedia* è prodotta da *Woodbank Communications Ltd*, una società di consulenza sulle batterie che si trova a Chester, in Inghilterra (<http://www.mpoweruk.com/about.htm>; <http://www.mpoweruk.com/>)

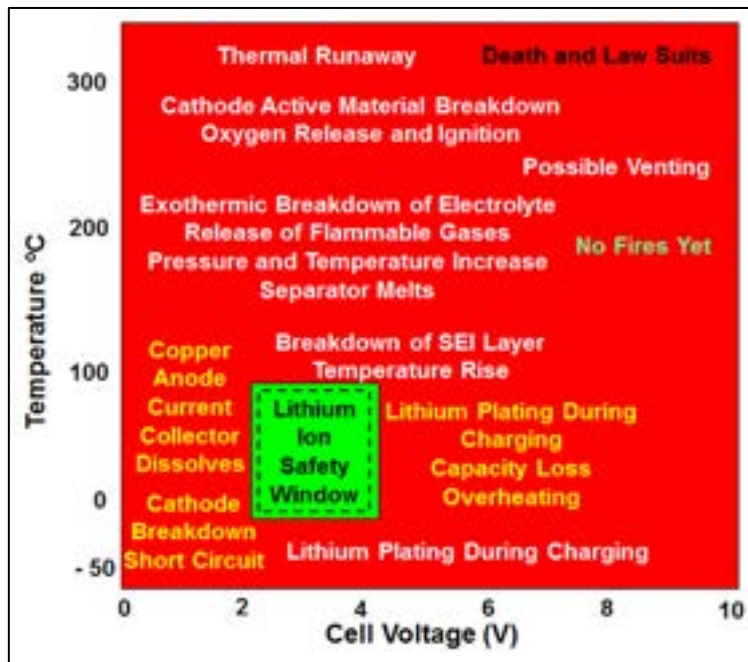


Figura 5. La “finestra operativa” di una cella Litio-ione (Fonte: http://www.mpoweruk.com/lithium_failures.htm)

Gli effetti delle deviazioni di T e V dal campo T-V della Finestra Operativa, sono riassunti in Tabella 1 e descritti più diffusamente di seguito, in modalità citazione [9].

Tabella 1

Tensione (Voltage, V)	Overvoltage and/or Overcharge ($V=Rxi$)	Lithium plating	Capacity loss Internal short circuit
	Undervoltage / Over-discharge (< 2 V)	Overheating	Swallowing, Venting or Runaway
Temperatura	Low temperature operation	Progressive breakdown of the electrode materials	Anode copper current collector is dissolved into the electrolyte: short circuit between the electrodes
			Cathode: release of Oxygen by the Lithium Cobalt Oxide and Lithium Manganese Oxide cathodes: permanent capacity loss
	High temperature operation	Reduced rate at which the active chemicals in the cell are transformed	Capacity Loss Lithium plating
		High reaction rate and mechanical stress of intercalation planes	Mechanical Fatigue Overheating
	Evaporation of solvent	<i>swallowing or venting or runaway</i>	

2.3.1 Over-Voltage

If the charging voltage is increased beyond the recommended upper cell voltage, typically 4.2 Volts, **excessive current** flows giving rise to two problems.

Lithium Plating: With excessive currents the Lithium ions cannot be accommodated quickly enough between the intercalation layers of the anode and Lithium ions accumulate on the

surface of the anode where they are deposited as metallic Lithium. This is known as Lithium plating. The consequence is a reduction in the free Lithium ions and hence an irreversible capacity loss and since the plating is not necessarily homogeneous, but dendritic in form, it can ultimately result in a short circuit between the electrodes. Lithium plating can also be caused by low temperature operation.

Overheating: Excessive current also causes increased Joule heating of the cell, accompanied by an increase in temperature. See next section below.

2.3.2 Under-voltage / Over-discharge

Rechargeable Lithium cells suffer from under-voltage as well as over-voltage. Allowing the cell voltage to fall below about 2 Volts by over-discharging or storage for extended periods results in progressive breakdown of the electrode materials.

Anodes

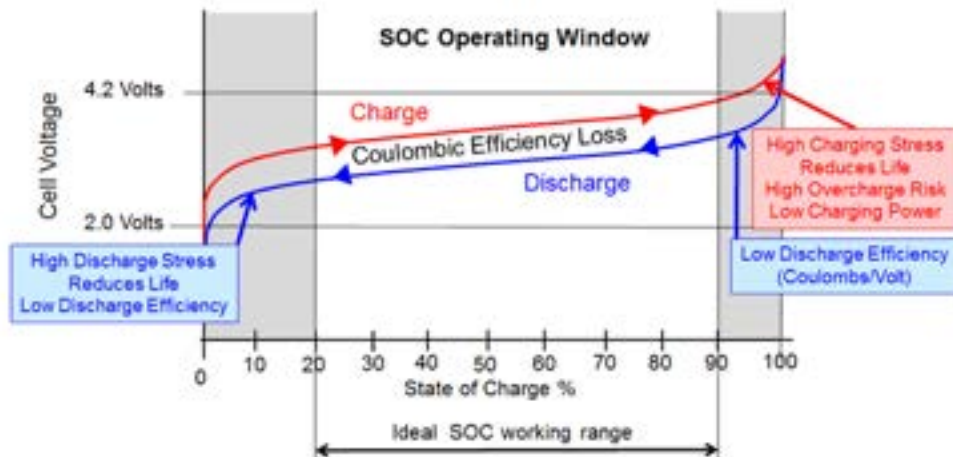
First the anode copper current collector is dissolved into the electrolyte. This increases the self discharge rate of the cell however, as the voltage is increased again above 2 volts, the copper ions which are dispersed throughout the electrolyte are precipitated as metallic copper wherever they happen to be, not necessarily back on the current collector foil. This is a dangerous situation which can ultimately cause a short circuit between the electrodes.

Cathodes

Keeping the cells for prolonged periods at voltages below 2 Volts results in the gradual breakdown of the cathode over many cycles with the release of Oxygen by the Lithium Cobalt Oxide and Lithium Manganese Oxide cathodes and a consequent permanent capacity loss. With Lithium Iron Phosphate cells this can happen over a few cycles .

2.3.3 State of Charge

The voltage restrictions necessary to avoid the problems outlined above can be translated into recommendations for the operating range of the State of Charge of the battery shown in the following diagram.



Operating outside of these limits will adversely affect the life of the battery.

2.3.4 Low temperature operation

Chemical reaction rates decrease in line with temperature. (Arrhenius Law) The effect of reducing the operating temperature is to reduce rate at which the active chemicals in the cell are transformed. This translates to a reduction in the current carrying capacity of the cell both for charging and discharging. In other words its power handling capacity is reduced. Details of this process are given in the section on Charging Rates

Futhermore, at low temperatures, the reduced reaction rate (and perhaps contraction of the electrode materials) slows down, and makes makes more difficult, the insertion of the Lithium ions into the intercalation spaces. As with over-voltage operation, when the electrodes can not accomodate the current flow, the result is reduced power and **Lithium plating** of the anode with irreversible capacity loss.

2.3.5 High temperature operation

Operating at high temperatures brings on a different set of problems which can result in the destruction of the cell. In this case, the Arrhenius effect helps to get higher power out of the cell by increasing the reaction rate, but higher currents give rise to higher I^2R heat dissipation and thus even higher temperatures. This can be the start of positive temperature feedback and unless heat is removed faster than it is generated the result will be thermal runaway.

2.3.5.1 Thermal runaway

Several stages are involved in the build up to thermal runaway and each one results in progressively more permanent damage to the cell.

The first stage is the breakdown of the thin passivating SEI layer on the anode, due to overheating or physical penetration. The initial overheating may be caused by excessive currents, overcharging or high external ambient temperature. The breakdown of the SEI layer starts at the relatively low temperature of 80°C and once this layer is breached the electrolyte reacts with the carbon anode just as it did during the formation process but at a higher, uncontrolled, temperature. This is an exothermal reaction which drives the temperature up still further.

(Lithium Titanate anodes do not depend on an SEI layer and hence can be used at higher rates.)

As the temperature builds up, heat from anode reaction causes the breakdown of the organic solvents used in the electrolyte releasing flammable hydrocarbon gases (Ethane, Methane and others) but no Oxygen. This typically starts at 110 °C but with some electrolytes it can be as low as 70°C. The gas generation due to the breakdown of the electrolyte causes pressure to build up inside the cell. Although the temperature increases to beyond the flashpoint of the gases released by the electrolyte the gases do not burn because there is no free Oxygen in the cell to sustain a fire.

The cells are normally fitted with a safety vent which allows the controlled release of the gases to relieve the internal pressure in the cell avoiding the possibility of an uncontrolled rupture of the cell - otherwise known as an explosion or more euphemistically "rapid disassembly" of the cell. Once the hot gases are released to the atmosphere they can of course burn in the air.

At around 135 °C the polymer separator melts, allowing the short circuits between the electrodes.

Eventually heat from the electrolyte breakdown causes breakdown of the metal oxide cathode material releasing Oxygen which enables burning of both the electrolyte and the gases inside the cell.

The breakdown of the cathode is also highly exothermic sending the temperature and pressure even higher. The cathode breakdown starts at around 200 °C for Lithium Cobalt Oxide cells but at higher temperatures for other cathode chemistries.

2.3.6 Effetti della composizione chimica del catodo

Lithium Cobalt Oxide was the first material used for the cathodes in Lithium secondary cells but safety concerns were raised for two reasons. The onset of chemical breakdown is at a relatively

low temperature and when the cathode breaks down, prodigious amounts of energy are released. For that reason alternative cathode materials have been developed. The diagram below (Figura 6) shows the breakdown characteristics of several alternative cathode materials.

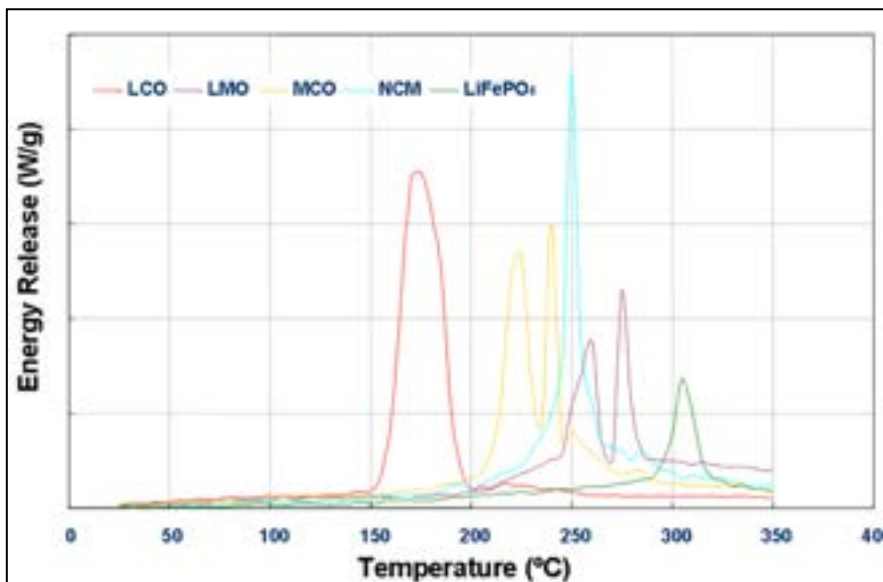


Figura 6.

The graph above shows that Lithium Iron Phosphate cathodes do not break down with the release of oxygen until much higher temperatures and when they do, much less energy is released. The reason is that the Oxygen molecules in the Phosphate material have a much stronger valence bond to the Phosphorus and this is more difficult to break. The other cathode chemistries are based on Lithium metal oxides which have much weaker valence bonds binding the Oxygen to the metal and these are more easily broken to release the Oxygen.

Note that consumer concern about the safety of Lithium batteries tends to be focussed on the Lithium cathode materials, whereas in reality, thermal runaway is initiated at the anode, NOT the cathode.

2.3.7 Fatica meccanica

The electrodes of Lithium cells expand and contract during charging and discharging due to the effect of the intercalation of the Lithium ions into and out of the crystal structure of the electrodes. The cyclic stresses on the electrodes can eventually lead to cracking of the particles making up the electrode resulting in increased internal impedance as the cell ages, or in the worst case, a breakdown of the anode SEI layer which could lead to overheating and immediate cell failure.

A similar process, possibly augmented by the accumulated release of small amounts of gas due to the slow deterioration of the electrolyte each time it is heat cycled, could result in swelling of the cell and ultimately rupture of the cell casing.

2.3.8 Modalità di carica e scarica: la qualità del ciclo di vita

The effects of voltage and temperature on cell failures tend to be immediately apparent, but their effect on cycle life is less obvious. We have seen above that excursions outside of the recommended operating window can cause irreversible capacity loss in the cells. The cumulative effect of these digressions is like having a progressively debilitating disease which affects the life time of the cell or in the worst case causes sudden death if you overstep the mark.

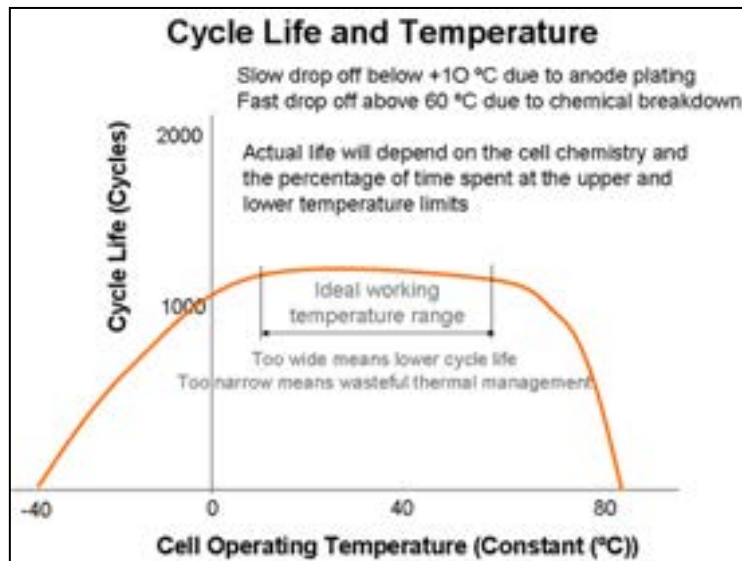


Figura 7. Temperatura ideale di funzionamento

The graph above (Figura 7) shows that starting at about 15 °C cycle life will be progressively reduced by working at lower temperatures. Operating slightly above 50 °C also reduces cycle life but by 70 °C the threat is thermal runaway. The battery thermal management system must be designed keep the cell operating within its sweet spot at all times to avoid premature wear out of the cells.

Beware: the cycle life quoted in manufacturers' specification sheets normally assumes operating at room temperature. This would be totally unrealistic for automotive applications. Graphs showing how cycle life varies with temperature like the one above are seldom provided by cell manufacturers.

2.3.9 Battery Management System (BMS)

One of the main functions of the BMS is to keep the cells operating within their designed operating window (the green box above). This is not too difficult to achieve using safety devices and thermal management systems. As an additional safety factor some manufacturers set their operating limits to more restricted levels indicated by the dotted lines.

In order to control battery performance and safety it is necessary to understand what needs to be controlled and why it needs controlling. This requires an in depth understanding of the fundamental cell chemistries, performance characteristics and battery failure modes particularly Lithium battery failures. The battery cannot simply be treated as a black box.

There are three main objectives common to all Battery Management Systems

Protect the cells or the battery from damage

Prolong the life of the battery

Maintain the battery in a state in which it can fulfil the functional requirements of the application for which it was specified.

The diagram below indicates the possible cell failure mechanisms, their consequences and the necessary actions to be taken by the Battery Management System. (Figura

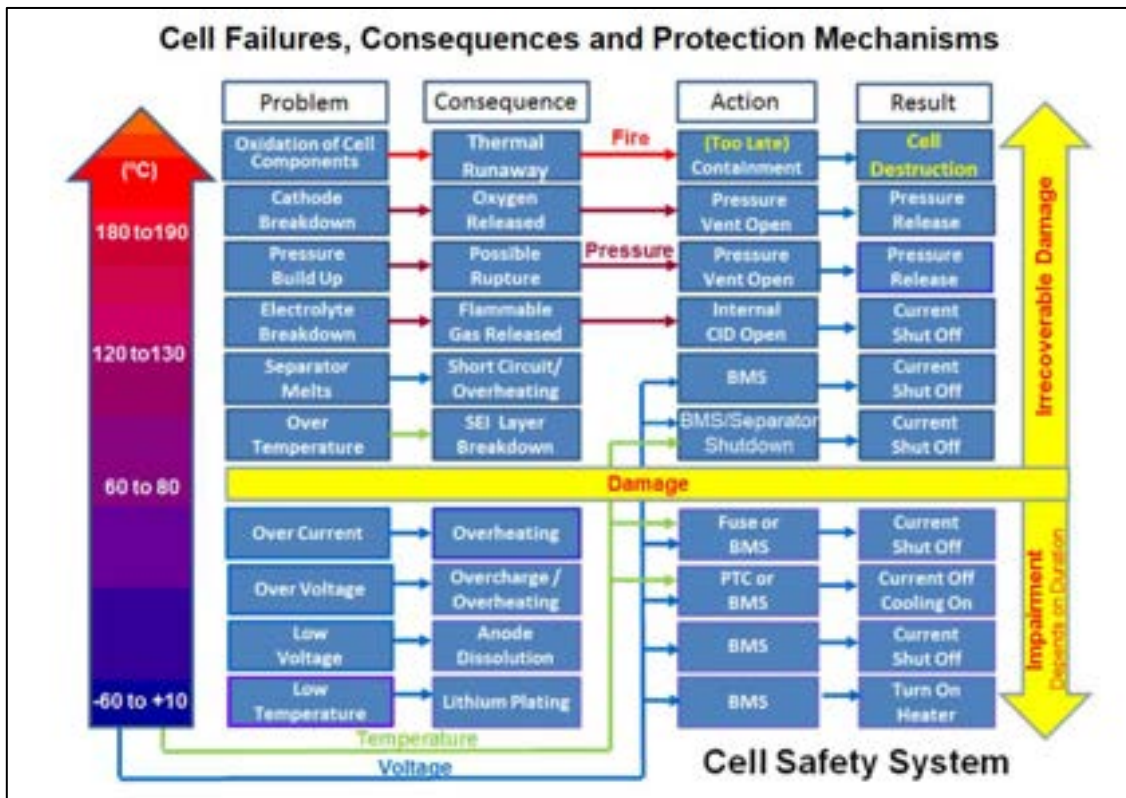


Figura 8. Cause di guasto in funzione dell'aumento della temperatura interna, conseguenze e sistemi di protezione generalmente adottati. La cella viene danneggiata permanentemente dopo i 60°C (Fonte: <http://www.mpoweruk.com/bms.htm>)

3 Metodologia di studio di una reazione runaway e schema di analisi delle pubblicazioni

Sulla base di quanto esposto e della esperienza personale, si è deciso di applicare alle batterie Lito-ione, la già citata procedura di indagine delineate dall'HSE [10] e di dare risposta ai quesiti che pone attraverso l'analisi delle pubblicazioni selezionate.

Al fine di identificare i pericoli connessi a reazioni chimiche indesiderate, occorre effettuare, nell'ordine, le seguenti indagini (Tabella 2):

Tabella 2

A	<i>the possibility of thermal decomposition of raw materials, intermediates, products and by-products</i>	<ul style="list-style-type: none"> a. I materiali impiegati e gli eventuali intermedi di reazione possono decomporsi o dare luogo a reazioni chimiche esotermiche? b. Tra queste, quali sono le reazioni indesiderate?
B	<i>whether exothermic runaway can occur</i>	<ul style="list-style-type: none"> a. le reazioni esotermiche individuate possono degenerare in runaway?
C	<i>the rate and quantity of heat and gas produced by the reaction</i>	<p>è necessario quantificare:</p> <ul style="list-style-type: none"> a. la velocità di produzione del calore, b. il calore prodotto, c. la velocità di reazione, d. la quantità e la tipologia dei prodotti di reazione e. e, aggiungo, la variazione di pressione.

Le indagini di cui alla Tabella 2, devono essere precedute dall'acquisizione dei dati sulla composizione chimica del sistema in esame, dalla scheda di sicurezza² (SDS o MSDS) della batteria e delle sostanze che la costituiscono, utile la conoscenza delle Specifiche Tecniche³ (ST o TS) e informazioni preliminari ottenute attraverso l'esame della letteratura scientifica e dei data-base delle grandezze chimico-fisiche.

Si passa poi alla indagine sperimentale:

- *literature data and calculation, to give preliminary information;*
- *basic screening tests, such as differential scanning calorimetry (DSC) or Carius tube;*
- *isothermal calorimetry (mainly to measure reaction kinetics and heats of reaction);*
- *adiabatic calorimetry (ARC) (mainly to examine runaways);*
- *relief vent sizing tests.*

Alle nove pubblicazioni selezionate ed esaminate in questo studio, abbiamo applicato uno **schema di analisi** che segue i seguenti punti:

- i. le batterie Litio-ione possono essere raggruppate in relazione alla composizione chimica del catodo (Figura 9), che ne caratterizza il campo di funzionamento, l'uso specifico e la stabilità e, per questo, presteremo particolare attenzione all'oggetto degli esperimenti: miscele o batterie? Le loro composizioni chimiche, la forma delle batterie studiate e la presenza di eventuali dispositivi di sicurezza presenti, batterie commerciali o appositamente sviluppate dal gruppo di ricerca, ecc.. Tecniche analitiche (o considerazioni teoriche) impiegate per determinare la composizione chimica delle batterie e delle miscele di fine reazione, nonché dei gas che si sviluppano nel corso dei test
- ii. non esiste una procedura standard di individuazione dei pericoli che possa essere applicata a tutte le reazioni chimiche: cercheremo di comprendere le procedure adottate per individuare i comportamenti non desiderati nelle varie condizioni di uso e abuso e quelle utilizzate per caratterizzarli.
- iii. l'identificazione dei pericoli delle reazioni chimiche, la metodologia di test adottata e l'interpretazione dei risultati dipende dall'esperienza e dalle competenze specifiche di chi opera, come anche dagli obiettivi che ci si pone, la nostra analisi comprenderà informazioni sulla finalità degli studi e sulla formazione scientifica di chi li ha effettuati.
- iv. Ai fini di una efficace gestione delle emergenze è fondamentale caratterizzare la "forza" di incendi ed esplosioni e la velocità di combustione

Dalle pubblicazioni esaminate abbiamo tratto stralci originali contenenti informazioni conclusive, rappresentazioni grafiche di prove o di comportamenti rappresentativi dei sistemi studiati, dati termochimici e quanto altro ci servirà nella progettazione dei nostri test.

² SDS per una batteria LiON 18650. Alcuni esempi: <http://www.alpine-components.co.uk/files/manuals-downloads/Gravity-X-Intrinsically-Safe-Camera-Material-Safety-Data-Sheet.pdf>;

http://www.howardcomputers.com/images/digcon/Product_Data_Sheet/C217AFC6-23B3-48EA-8689-A45D1AC11F6B.pdf

³ ST per una batteria LiON 18650: https://cdn-shop.adafruit.com/datasheets/1781Battery_2200mAh.pdf

Lithium Ion Cathode Chemistry Comparison (Used With Carbon Anodes)				
Cathode Material	Typical Voltage (V)	Energy Density		Thermal Stability
		Gravimetric (Wh/Kg)	Volumetric (Wh/L)	
Cobalt Oxide	3.7	195	560	Poor
Nickel Cobalt Aluminum Oxide (NCA)	3.6	220	600	Fair
Nickel Cobalt Manganese Oxide (NCM)	3.6	205	580	Fair
Manganese Oxide (Spinel)	3.9	150	420	Good
Iron Phosphate (LFP)	3.2	90-130	333	Very Good

Figura 9. Fonte: <http://www.mpoweruk.com/lithiumS.htm>

4 Sintesi dell’analisi delle pubblicazioni selezionate

Per non appesantire il testo, si è ritenuto opportuno inserire l’analisi dettagliata delle pubblicazioni nel Capitolo 7, come Allegato e parte integrante del presente RT.

Per ciascuna delle 10 pubblicazioni selezionate, pubblicate tra il 2003 e il 2016, sono stati evidenziati gli obiettivi, l’approccio sperimentale, le tipologie di celle o di materiali studiati, le tecniche sperimentali e le apparecchiature impiegate, le modalità di prova e i principali risultati.

I contenuti della analisi comprendono citazioni testuali, figure e tabelle originali, ma anche considerazioni, sintesi e tabelle elaborate dagli scriventi sulla base della metodologia di indagine presentata nel Capitolo 3 di questo Rapporto Tecnico.

In Tabella 3 sono raccolte, per le pubblicazioni esaminate, le informazioni riguardanti: riferimento bibliografico e numero di Pubblicazione che si trova nell’allegato, anno di pubblicazione, numero di pagine, autori principali, tipologia di pubblicazione e istituzioni coinvolte negli studi, incluso lo Stato di appartenenza: il 50% degli studi recensiti è stato effettuato in Europa.

Gli studi sono stati pubblicati come rapporti tecnici, atti di convegni dedicati alle batterie, atti di convegni dedicati all’ingegneria antincendio, su riviste di elettrochimica, sul *journal of Power Science*, sulla rivista della *Royal Society of Chemistry*. Tre pubblicazioni sono prodotte da esperti della sicurezza capaci di servirsi degli studi teorici di elettrochimica e calorimetria disponibili per progettare le prove necessarie a valutare la sicurezza dei sistemi di accumulo commerciali: l’interesse per l’argomento è stato comunque risvegliato nel 2011⁴ con la pubblicazione di un corposo, ma non esaustivo, studio da parte della *Exponent* su richiesta della NFRP e da noi utilizzato negli anni scorsi come base di studio.

Il materiale raccolto ci consentirà di progettare in modo più consapevole i nostri esperimenti anche adattando i nostri sistemi a norme tecniche utilizzate nell’ingegneria antincendio o nell’ambito delle tecniche calorimetriche, sebbene non si faccia granché riferimento al loro uso nei test calorimetrici. Ma anche di aggregare le conoscenze sui meccanismi delle reazioni che innescano il fenomeno di *runaway* termico delle batterie Litio-ione.

Non è indifferente l’informazione che anche le tecnologie LFP presentano il rischio di *runaway* come le “chimiche anodiche” più convenzionali: i fenomeni sono meno violenti e iniziano a temperature un po’ più elevate.

Alcune apparecchiature sono state appositamente realizzate dai vari gruppi di ricerca: quindi ognuno osserva i fenomeni indesiderati con un punto di vista proprio, anche se fondato su quanto reso pubblico da altri gruppi di ricerca.

A seguire alcune note sui lavori esaminati.

⁴ C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R.T. Long, “Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment - Final Report”, Exponent Failure Analysis Associates, Inc. July 2011, Fire Protection Research Foundation

TABELLA 3.

Rif. Bib.		Anno	Numero di pagine	Autori	Modalità pubblicazione	Istituzione
[11]	Pubblicazione n.1	2003	20	Spotnitz e Franklin	Journal of Power Sources	Battery Design Co., Pleasanton, CA, USA; Solvay Research and Technology, Bruxelles, Belgium
[12]	Pubblicazione n.2	2004	139	P. Roth e altri	SANDIA REPORT	Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550
[13]	Pubblicazione n.3	2005	8	QINGSONG WANG, JINHUA SUN, and GUANQUAN CHU	FIRE SAFETY SCIENCE– PROCEEDINGS OF THE EIGHTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM, INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR FIRE SAFETY SCIENCE	State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P.R. China
[14]	Pubblicazione n.4	2007	Short communication: 5 pg	Seung-Wook Eom, Min-Kyu Kim e altri	Journal of Power Sources	Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute; Reliability Assessment Center, Korea Electrotechnology Research Institute; Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul
[15]	Pubblicazione n.5	2012	10	P. Ribiere, S. Grugeon e altri	Energy Environ. Sci. Of RSC	Laboratoire de Reactivite et Chimie des Solides, UMR CNS; Institut National de l'Environnement et des Risques (INERIS), Direction des Risques Accidentels
[16]	Pubblicazione n.6	2014	10	A. W. Golubkov, D. Fuchs e altri	RSC Adv	VIRTUAL VEHICLE Research Center, Inffeldgasse 21a, 8010 Graz, Austria; Graz Centre for Electron Microscopy; Institute of Analytical Chemistry and Food Chemistry, Graz University of Technology; Varta Micro Innovation; Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, Graz University of Technology
[17]	Pubblicazione n.7	2014	8	F. Larsson, BE Mellander	Journal of The Electrochemical Society	Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Goteborg SE-412 96, Sweden; SP Technical Research Institute of Sweden, Boras SE-501 15, Sweden
[18]	Pubblicazione n.8	2015	10	N. Ponchaut, K. Marr., F. Colella, V. Somandepalli, Q. Horn	Atti convegno	Exponent Inc
[19]	Pubblicazione n.9	2015	16	A. W. Golubkov e altri	RSC Adv	Kompetenzzentrum – Das Virtuelle Fahrzeug Forschungsgesellscha GmbH, Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, Graz University of Technology; Institute of Analytical Chemistry and Food Chemistry, Graz University of Technology; Varta Micro Innovation GmbH
[20]	Pubblicazione n.10	2016	13	Larsson e altri	Batteries 2016: www.mdpi.com/journal/batteries	Department of Physics, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden; Electronics, SP Technical Research Institute of Sweden; Fire Research, SP Technical Research Institute of Sweden

Spotnitz e Franklin (2003), si sono posti l'obiettivo di indagare se i leganti fluorurati, come il PVDF, avessero ripercussioni sulla sicurezza delle batterie Litio-ione impiegate nella industria *automotive* e hanno proposto un modello matematico monodimensionale che mostra il ruolo di questa sostanza nelle varie condizioni di abuso. A tal fine hanno eseguito una review di lavori pubblicati dagli anni novanta e hanno analizzato i dati necessari ai loro fini. Si sono concentrati su Celle litio ione del tipo NCO e NMO per veicoli elettrici, 42 V. ed hanno esaminato i risultati dei test di abuso quali: *Oven test*, *Overcharge test*, *Nail test*, *Crush test*, *Short-circuit*. La presenza di Litio metallico all'anodo, è confermata (con i relativi meccanismi di formazione) durante l'*overcharge*.

P. Roth e altri (2004), hanno prodotto uno studio corposo ed esaustivo (139 pagine), nel quale si confronta la tolleranza ad di una cella commerciale Sony 18650 con altre due tipologie di celle cilindriche (GEN1 e GEN2), del tipo 18650, sono state sviluppate appositamente dalle aziende coinvolte nel partenariato promosso dal DOE: la chimica catodica era tutta LCO. L'organizzazione dello studio è aderente alla metodologia di test da noi proposta nei capitoli precedenti. Lo studio costituisce una buona base informativa sull'utilizzo delle tecniche strumentali e sui relativi risultati. Lo studio nasce nell'ambito di una collaborazione tra il Department of Transportation (DOE) e le aziende impegnate nello sviluppo di batterie Litio-ione ad alta potenza per l'uso *automotive* (PNGV, "Partnership for a New Generation of Vehicles"). Le tecniche strumentali sono: ARC, DSC, GC/MS + TGA/FTIR per l'analisi dei gas prodotti (EGA). Il *Diagramma di Semenov* viene utilizzato per descrivere i comportamenti delle reazioni esotermiche non desiderate.

Q. Wang, J. Sun, e G. Chu (2005), sono esperti di *Fire Engineering* e si sono interessati alla applicazione della teoria del cosiddetto "triangolo del fuoco" alle batterie Litio-ione. Gli esperimenti di micro calorimetria C80 evidenziano che si arriva all'esplosione di una cella e/o al suo incendio attraverso una serie di eventi a catena che gli autori hanno chiamato "Effetto Domino" e le cui fasi sono le seguenti: abuso, aumento della temperatura, autoriscaldamento, reazioni chimiche a catena, accumulo di gas e di energia, sovrappressione, esplosione ed incendio. E' stata posta attenzione anche al passaggio di scala, effettuando esperimenti su un sistema di 25 kg. Per rappresentare la dinamica della reazione di *runaway* viene fatto uso del **Diagramma di Semenov**.

Seung-Wook Eom, Min-Kyu Kim e altri (2007), hanno finalizzato le loro prove alla analisi della affidabilità con modello di Weibull e calcolo del Fattore di forma (β) e del Fattore di Scala (η) dai dati sperimentali provenienti da "prove di vita" eseguite secondo le norme tecniche RS C 0017⁵ e IEC 61960⁶, ottenendo, per le batterie studiate, un MTTF è di 1024 cicli.

E' stata valutata l'applicabilità della analisi FMEA (Failure Modes and Effects Analysis) alla identificazione dei pericoli. E le caratteristiche di sicurezza sono state indagate attraverso prove di abuso effettuate secondo lo standard IEC 62133 - (2002): abuso meccanico, abuso termico e abuso elettrico. Le prove sono state effettuate su 12 campioni di batterie Litio-ione *soft pouch* con tensione nominale di 3.7V e capacità di 1000 mAh. Dispositivi di sicurezza esterni eliminati (tipo BMS). Composizione chimica non fornita.

P. Ribiere, S. Grugeon e altri (2012) , hanno applicato tecniche di *Fire Calorimetry* mediante "Fire Propagation Apparatus" (ASTM E2058, NFPA 287) utilizzando il Calorimetro di Tewarson in dotazione all'INERIS. In particolare, è stato determinato l'HRR di batterie LiMnO prive di BMS e del peso di 92 g e sono stati caratterizzati i fumi di combustione. Il lavoro, per come posto, si interessa alla quantificazione degli effetti di un incendio provocato dalle batterie stesse ovvero un incendio con cause interne (scenario di rischio: incendio generato da abuso. No partecipazione a fuoco, ma "produzione" del fuoco). Gli autori osservano che "nonostante siano state sviluppate molte norme tecniche per la certificazione della resistenza ad abuso ed una conseguente classificazione del rischio (e.g. EUCAR, SAE, IEC) queste non appaiono sufficienti a garantire la sicurezza delle batterie Litio-ione e di prevenire i danni connessi ad

⁵ Korean Agency for Technology and Standards, RS C 0017, 2001

⁶ International Electrotechnical Commission, IEC 61960, 2003

esplosione, incendio, ed esposizione a sostanze pericolose. Le tecniche analitiche strumentali utilizzate sono: Spettrografo IR a Trasformata di Fourier, Analizzatore paramagnetico, Diffrazione a raggi X, ESI-HRMS e GC/MS.

A. W. Golubkov, D. Fuchs e altri (2014) hanno sviluppato un reattore isolato (appositamente progettato dal gruppo di ricerca) che consente di lavorare in condizioni adiabatiche, che ricorda il Calorimetro di reazione. Il loro obiettivo era di Investigare la stabilità termica di tre tipi diversi di batterie commerciali utilizzate nell'elettronica di consumo del tipo LCO/NMC, NMC, LFP, con tecniche di calorimetria adiabatica. La tolleranza ad abuso delle batterie Litio-ione è stata correlata a: composizione chimica, dimensioni, stato di carica, progettazione e qualità dei materiali. Sono stati valutati la dinamica della risposta termica delle celle, la massima temperatura raggiunta, la quantità dei gas prodotti e la velocità di produzione dei gas durante il run away. Le batterie sono state sottoposte a profili di surriscaldamento (*Overheating*) in condizioni controllate: la massima temperatura raggiunta a seguito delle reazioni di *runaway* è stata misurata pari a 850 °C. Sono stati analizzati con GC calibrato: H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆. HF non misurato.

Nel loro lavoro successivo (2015) A. W. Golubkov e altri, gli autori hanno descritto uno studio dettagliato della reazione di *runaway* di due tipi di celle commerciali 18650: una LFP, con catodo Li_xFePO₄ e una NCA con catodo Li_x(Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂. Le celle sono state studiate in diverse condizioni di carica (da SOC 0% a SOC 143%) e le rispettive reazioni di *runaway* caratterizzate dai seguenti parametri: temperatura della prima reazione esotermica, temperatura massima raggiunta dalla cella, quantità dei gas prodotti e loro composizione chimica. Sono state inoltre proposti i meccanismi delle reazioni indesiderate più importanti. Lo studio evidenzia che anche le batterie LFP presentano il pericolo di *runaway*. In generale, una cella carica sviluppa idrogeno e ossido di carbonio

F. Larsson e B.E. Mellander (2014) hanno confrontato il comportamento ad abuso di batterie commerciali LFP, utilizzate nella realizzazione di veicoli elettrici, con una batteria LCO utilizzata nell'elettronica di consumo. I test di abuso, tranne i test di *overheating*, sono effettuati all'aperto. La presenza di sistemi di protezione all'interno della batteria LCO non garantisce una tolleranza all'abuso. Le diverse condizioni di abuso portano comunque a *runaway* o emissione di gas che, partendo da una cella, possono estendersi ad un sistema di accumulo, dando luogo alla propagazione dell'evento alle celle adiacenti (Effetto Domino). Il fenomeno riguarda, anche se in misura meno violenta, anche le LFP. Tre tipi di celle commerciali LFP, con diverso fattore forma, sono stati confrontati con una Sony 18650, LCO.

Nel loro studio successivo, Larsson e altri (2016) indagano i fenomeni di *runaway* innescati dall'esposizione al fuoco e analizzano le emissioni di fumi tossici, discutendo i risultati sia a livello di singola cella che a livello di un sistema di accumulo per veicoli. Nell'introduzione vengono esaminati incidenti che hanno coinvolto veicoli elettrici o ibridi: tra questi gli autori osservano quelli riportati dai *mass media* e quelli che, pur essendo di interesse, sono "passati in secondo piano". Gli incidenti passati in rassegna sono occorsi a: Tesla Model S (EV), Fisker Karma plug-in hybrid EV (PHEV). Lo studio mette in evidenza che la sicurezza di un veicolo elettrico o ibrido deve essere implementata intervenendo sui vari livelli di protezione in esso presenti e propone un "modello a cipolla" della sicurezza, del quale occorre tenere conto sia nel *Risk Assessment* che nella progettazione degli interventi di prevenzione, protezione ed emergenza, inclusa la progettazione dei BMS.:

N. Ponchaut e altri (2015), avevano l'obiettivo di suggerire metodi di progettazione corretta dei sistemi di accumulo realizzati con batterie Litio-ione che includessero sistemi di monitoraggio della temperatura e sistemi di protezione. Lo studio ha indagato e simulato numericamente l' Effetto Domino del runaway di una cella su un sistema di accumulo destinato all'impiego nella rete elettrica. Inoltre gli autori hanno proposto l'adattamento ai SA Litio-ione, delle norme di prevenzione e protezione già utilizzate nell'industria di processo (come la Direttiva Seveso, che impone prescrizioni alle industrie a tutela delle persone, delle cose e dell'ambiente esterno al sito produttivo, e il Testo Unico sulla tutela della salute e della sicurezza dei lavoratori). Dopo un'analisi dei meccanismi e delle conseguenze del runaway ottenute da Somandepalli e

altri [24, 25, 26] con il CALORIMETRO A CONO, gli autori propongono una simulazione numerica CFD dell'Effetto Domino. Lo studio è stato effettuato su Cella Litio ione a bustina, tipo LCO, 7.7 Wh nominali, 2.1 Ah, 3.7 V. E la sperimentazione del modello CFD tridimensionale è stata effettuata su una cella cilindrica LCO 18650.

I gas prodotti dal runaway sono infiammabili e, se si sviluppano in un ambiente confinato (ad esempio all'interno del pacco batterie di un'auto o nell'abitacolo chiuso di un'auto o, ancora, in un locale chiuso di ricarica o in un locale batterie) comportano il rischio di esplosione. Gli autori hanno caratterizzato questo fenomeno calcolando P_{max} , (espressa in bar) e Kg, indice di esplosione, espresso in mbar/s.

5 Conclusioni

La letteratura specialistica, ed anche una "certa" letteratura divulgativa, concorda sulla pericolosità delle batterie Litio-ione. Ma anche sul fatto che le "reazioni chimiche indesiderate" non solo possono provocare esplosione ed incendio ma anche, più semplicemente, essere alla base dell'invecchiamento precoce e del guasto. In generale, le prestazioni delle celle Litio-ione dipendono sia dalla Temperatura (T) che della tensione operativa (V), tanto da poter essere identificata una "Finestra operativa", ovvero un campo Temperatura-Tensione di corretto funzionamento, al di fuori del quale una cella può essere irreversibilmente danneggiata a causa di reazioni chimiche indesiderate.

Il *runaway* o *thermal runaway* di una cella Litio-ione rappresenta l'evento indesiderato più grave, che porta alla rottura catastrofica della cella, con sviluppo di esplosione ed incendio. Ma il concetto di *runaway* è stato coniato nell'ingegneria chimica, ed esteso ad altri campi del sapere: ingegneria civile, ingegneria elettrica, astrofisica: in questo RT abbiamo chiarito che il "soggetto" del *runaway* è costituito da reazioni chimiche esotermiche che si innescano o evolvono in maniera catastrofica, quando il calore prodotto non viene correttamente smaltito ovvero a seguito dell'accumulo di calore all'interno della massa di reazione.

In questo rapporto tecnico sono stati analizzati dieci studi rappresentativi allo scopo di evidenziare in che modo le competenze specialistiche influenzano i risultati sperimentali e quali sono le tecniche più adatte per indagare i fenomeni indesiderati a vario livello: a tale scopo è stata messa a punto una procedura di analisi della letteratura scientifica basata sullo schema di analisi di un processo chimico, messa a punto dall'HSE.

Il materiale raccolto ci consentirà di progettare in modo più consapevole i nostri esperimenti anche adattando i nostri sistemi a norme tecniche utilizzate nell'ingegneria antincendio o nell'ambito delle tecniche calorimetriche, sebbene non si faccia granché riferimento al loro uso nei test calorimetrici. Ma anche di aggregare le conoscenze sui meccanismi delle reazioni che innescano il fenomeno di *runaway* termico delle batterie Litio-ione. Alcune apparecchiature sono state appositamente realizzate dai vari gruppi di ricerca: quindi ognuno osserva i fenomeni indesiderati con un punto di vista proprio, anche se fondato su quanto reso pubblico da altri gruppi di ricerca.

La sicurezza di un sistema di accumulo è demandata da livelli successivi di protezione di cui la progettazione del BMS risulta essere un livello specifico; il Litio si forma e si accumula all'anodo in caso di overcharge; il 10% dei materiali che costituiscono una cella Litio-ione è costituito da additivi che ne migliorano la performance o ritardano la propagazione della fiamma o innalzano le temperature di innesco delle reazioni indesiderate. Non è indifferente apprendere che anche le tecnologie LFP presentano il rischio di *runaway* come le "chimiche anodiche" più convenzionali: i fenomeni sono meno violenti e iniziano a temperature un po' più elevate. Ma non sono trascurabili.

6 Riferimenti bibliografici

1. C. Di Bari, "Studio preliminare di sicurezza di un sistema di accumulo elettrico realizzato con celle Litio-ione", Report RdS/2011/309
2. C. Di Bari, "Hazard evaluation di celle Litio-ione ed elaborazione di un modello di raccolta dati per Safety Review di sistemi di accumulo", Report RDS/2012/095, pp.18-19
3. [http://www.treccani.it/enciclopedia/carbonio-stati-fisici-chimici-e-proprieta_\(Enciclopedia_della_Scienza_e_della_Tecnica\)/](http://www.treccani.it/enciclopedia/carbonio-stati-fisici-chimici-e-proprieta_(Enciclopedia_della_Scienza_e_della_Tecnica)/)
4. Center for Chemical Process Safety- American Institute of Chemical Engineers, Inc., GUIDELINES FOR ENGINEERING DESIGN FOR PROCESS SAFETY Second Edition, 2012, JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, New York, NY
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_runaway.
6. HSE, "Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway", INDG254(rev1) Published 08/14. <http://www.hse.gov.uk/pubns/indg254.pdf>
7. Center for Chemical Process Safety (CCPS)- American Institute of Chemical Engineers, Inc., GUIDELINES FOR ENGINEERING DESIGN FOR PROCESS SAFETY Second Edition, 2012, JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, New York, NY
8. <http://www.mpoweruk.com/safety.htm>
9. <http://www.mpoweruk.com/safety.htm>
10. HSE, "Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway", INDG254(rev1) Published 08/14. <http://www.hse.gov.uk/pubns/indg254.pdf>
11. R. Spotnitz and J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", Journal of Power Sources 113 (2003) 81–100
12. E. Peter Roth, Chris C. Crafts, Daniel H. Doughty, and James McBreen, "Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries: Thermal Abuse Performance of 18650 Li-Ion Cells", SANDIA REPORT SAND2004-0584, Printed March 2004
13. Q. Wang, J. Sun, And G. Chu, "Lithium Ion Battery Fire and Explosion", Fire Safety Science–Proceedings Of The Eighth International Symposium, International Association For Fire Safety Science, 2005.
14. Seung-Wook Eom, Min-Kyu Kim e altri, "Life prediction and reliability assessment of lithium secondary batteries", (Short communication), Journal of Power Sources 174 (2007) 954–958
15. P. Ribiere, S. Grugeon e altri, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5271. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2012/ee/c1ee02218k>
16. A. W. Golubkov, D. Fuchs e altri, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", RSC Adv., 2014, 4, 3633. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/ra/c3ra45748f>
17. Fredrik Larsson and Bengt-Erik Mellander, "Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells", Journal of The Electrochemical Society, 161 (10) A1611-A1617 (2014)
18. N. Ponchaut, K. Marr., F. Colella, V. Somandepalli, Q. Horn, "Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems", 2015. Exponent Inc. - Natick, MA 01760
19. Andrey W. Golubkov, Sebastian Scheikl, René Planteu, Gernot Voitic, Helmar Wiltsche, Christoph Stangl, Gisela Fauler, Alexander Thaler and Viktor Hacker: "Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes- impact of state of charge and overcharge", RSC Adv., 2015, 5, 57171. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/ra/c5ra05897j>
20. Fredrik Larsson, Petra Andersson and Bengt-Erik Mellander, "Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests". 11 April 2016, Batteries 2016, 2, 9; doi:10.3390/batteries2020009 (www.mdpi.com/journal/batteries)

7 ALLEGATO. Analisi di dieci studi di caratterizzazione della tolleranza ad abuso di batterie Litio-ione.

ALLEGATO. Dieci studi sulla tolleranza ad abuso delle batterie Litio-ione

Cinzia Di Bari

1	PUBBLICAZIONE N. 1, 2003	5
1.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	5
1.2	APPROCCIO SPERIMENTALE	5
1.3	MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI	5
1.4	RISULTATI DELLO STUDIO	5
1.4.1	<i>Reazioni non desiderate</i>	5
1.4.2	<i>Formazione di Litio metallico</i>	6
1.4.3	<i>Reazioni chimiche non desiderate</i>	7
1.4.4	<i>Parametri chimico-fisici e cinetici delle reazioni non desiderate</i>	9
1.4.5	<i>Stima dei parametri di reazione e della loro cinetica e modellazione di prove ARC e DSC</i>	9
1.4.5.1	Scelta delle "chimiche" da simulare	9
1.4.5.2	Ipotesi di lavoro e Risultati	9
2	PUBBLICAZIONE N. 2, 2004	13
2.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	13
2.2	APPROCCIO SPERIMENTALE	14
2.3	MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI	14
2.3.1	<i>Materiali</i>	14
2.3.2	<i>Tecniche sperimentali utilizzate</i>	14
2.3.2.1	Metodi distruttivi	14
2.3.2.2	DSC (Differential Scanning Calorimetry)	17
2.3.2.3	ARC (Accelerating Rate Calorimeter)	17
2.3.2.4	Microcalorimetria	18
2.3.2.5	Analisi dei gas sviluppati (EGA)	18
2.4	RISULTATI DELLO STUDIO	19
2.4.1	<i>Risultati</i>	19
2.4.2	<i>Reazioni indesiderate</i>	20
2.4.2.1	Anodo e SEI	20
2.4.2.2	Catodo	21
2.4.2.3	Elettrolita	22
3	PUBBLICAZIONE N. 3, 2005	24
3.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	24
3.2	APPROCCIO SPERIMENTALE	25
3.3	MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI	25
3.3.1	<i>Materiali</i>	25
3.3.2	<i>Tecniche sperimentali</i>	25
3.3.3	<i>Diagramma di Semenov, e T_{NR} e SADT</i>	25
3.4	RISULTATI DELLO STUDIO	27
3.4.1	<i>Test effettuati sui materiali e triangolo del fuoco</i>	27
3.4.1.1	Catodo	28
3.4.1.2	Anodo	29
3.4.1.3	Calore sviluppato e dissipato	30
3.4.2	<i>Test effettuati su una batteria disassemblata e passaggio di scala a 25 kg</i>	30
4	PUBBLICAZIONE N. 4, 2007	31
4.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	31
4.2	APPROCCIO SPERIMENTALE	31
4.2.1	<i>Determinazione di β e di η</i>	31
4.3	MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI	32
4.4	RISULTATI DELLO STUDIO	32

4.4.1	<i>Prove vita</i>	32
4.4.2	<i>Prove di abuso</i>	32
4.4.2.1	Overcharge.....	32
4.4.2.2	Corto circuito	34
4.4.2.3	Sottoscarica.....	34
4.4.2.4	Nail penetration test	34
4.4.2.5	Esposizione a calore	34
5	PUBBLICAZIONE N. 5, 2012	35
5.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	35
5.2	APPROCCIO SPERIMENTALE.....	36
5.3	MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI	37
5.3.1	<i>Composizione della batteria</i>	37
5.3.2	<i>Pre -test</i>	38
5.3.3	<i>Stato di carica</i>	38
5.3.4	<i>Fire calorimetry con Calorimetro di Tewarson</i>	38
5.3.4.1	Procedura di prova	40
5.3.4.2	Definizione e determinazione dell'HRR	41
5.4	RISULTATI DELLO STUDIO.....	42
5.4.1	<i>Perdita di massa</i>	42
5.4.2	<i>HRR</i>	42
5.4.3	<i>Composizione chimica dei fumi di combustione e valutazione di tossicità</i>	44
6	PUBBLICAZIONE N. 6 , 2014	46
6.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	46
6.2	APPROCCIO SPERIMENTALE.....	46
6.3	MATERIALI E TECNICHE	47
6.3.1	<i>Materiali</i>	47
6.3.1.1	Composizione chimica delle batterie e analisi morfologica	48
6.3.1.1	Caratterizzazione elettrica e carica.....	49
6.3.2	<i>Prove di runaway: reattore adiabatico customizzato</i>	49
6.3.2.1	Procedura di prova	50
6.4	RISULTATI DELLO STUDIO.....	53
6.4.1	<i>Test calorimetrici</i>	53
6.4.2	<i>Composizione chimica delle celle e gas evoluti a seguito del Runaway</i>	54
6.4.3	<i>Caratterizzazione della reazione di runaway</i>	55
7	PUBBLICAZIONE N.7, 2014	58
7.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	58
7.2	APPROCCIO SPERIMENTALE.....	59
7.3	MATERIALI E TECNICHE	59
7.3.1	<i>Materiali</i>	59
7.3.2	<i>Tecniche sperimentali</i>	59
7.3.2.1	Test di esposizione a calore	60
7.3.2.2	Overcharge test	60
7.3.2.3	Short circuit test	61
7.4	RISULTATI DELLO STUDIO.....	61
8	PUBBLICAZIONE N. 8, 2015	65
8.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	65
8.2	APPROCCIO SPERIMENTALE.....	65
8.3	MATERIALI E TECNICHE	65

8.3.1	<i>Materiali</i>	65
8.3.2	<i>Tecniche</i>	66
8.4	RISULTATI DELLO STUDIO	67
8.4.1	<i>Generazione del calore</i>	67
8.4.2	<i>Prove ARC</i>	68
8.4.3	<i>Gas sviluppati</i>	68
8.4.4	<i>Sovrapressione e rischio esplosione</i>	69
8.4.5	<i>Partecipazione al fuoco: combustione della cella e HRR</i>	72
8.4.6	<i>Propagazione del guasto, pericoli e prevenzione del rischio</i>	73
9	PUBBLICAZIONE N.9, 2015	75
9.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	75
9.2	APPROCCIO SPERIMENTALE	76
9.2.1	<i>Cella elementare e batterie secondarie: un chiarimento sulle definizioni</i>	76
9.3	MATERIALI E TECNICHE SPERIMENTALI	76
9.3.1	<i>Materiali</i>	76
9.3.1.1	Formazione del SEI	77
9.3.1.2	Separatore	78
9.3.2	<i>Tecniche sperimentali</i>	78
9.3.2.1	Misura dell'OCV	78
9.3.2.2	Preparazione dei campioni	79
9.3.2.1	Carica al SOC prescelto	80
9.3.2.2	Test di abuso termico e ruolo del flussaggio con gas inerte	80
9.3.2.3	Analisi dei gas emessi	81
9.4	RISULTATI DELLO STUDIO	81
9.4.1	<i>Celle NCA</i>	84
9.4.2	<i>Celle LFP</i>	85
9.4.3	<i>Reazioni non desiderate</i>	86
9.4.4	<i>Le due chimiche a confronto</i>	87
9.4.5	<i>Conclusioni</i>	87
10	PUBBLICAZIONE N.10, 2016	89
10.1	OBIETTIVI DELLO STUDIO	89
10.2	APPROCCIO SPERIMENTALE	90
10.3	MATERIALI E TECNICHE	91
10.3.1	<i>Materiali</i>	91
10.3.2	<i>Tecniche sperimentali</i>	92
10.3.2.1	Pre-carica al SOC desiderato	93
10.3.2.2	Prove di runaway su una Samsung 18650 laptop cell	93
10.3.2.3	Prove di partecipazione al fuoco SBI EN 13823	94
10.3.2.4	HRR	95
10.3.2.5	Analisi dei gas	95
10.4	RISULTATI DELLO STUDIO	96
10.4.1	<i>CID e PTC</i>	98
10.4.2	<i>Separatore con effetto shutdown</i>	99
10.4.3	<i>Overcharge</i>	99
10.4.4	<i>Corto-circuito</i>	101

1 Pubblicazione n. 1¹, 2003.

1.1 Obiettivi dello studio

Gli autori si pongono l'obiettivo di indagare se i leganti fluorurati, come il PVDF, abbiano ripercussioni sulla sicurezza delle batterie Litio-ione impiegate nella industria *automotive* e propongono un modello matematico monodimensionale che mostri il ruolo di questa sostanza nelle varie condizioni di abuso. Tale modello dovrebbe includere

the chemical reactions and the mechanisms for heat conduction and dissipation.

La modellazione diventa praticamente indispensabile in quanto

it enables a broad range of compositions and conditions to be explored, without the need for assembling and testing an extensive number of large batteries. Here, simulation results, based on a mathematical model for abuse tolerance (oven, short-circuit, overcharge, nail and crush), are presented. The simulations are based on the thermal behavior of lithium-ion battery materials.

1.2 Approccio sperimentale

Le simulazioni e la costruzione del modello sono basate su una *review* degli studi sul comportamento ad abuso che, all'epoca erano disponibili: una raccolta molto preziosa.

1.3 Materiali e tecniche sperimentali

Celle litio ione del tipo NCO e MO per veicoli elettrici, 42 V.

1.4 Risultati dello studio

1.4.1 Reazioni non desiderate

Only a few reports on the abuse behavior of large cells are available. Most of the published accounts of abuse behaviour refer to small (<1.5 Ah) lithium-ion cells.

Le pubblicazioni recensite nella *review* riguardano i test di abuso elencati in Tabella 1.

Tabella 1. Tipologia di test recensiti da S&F (2003)

TIPOLOGIA DI TEST	MODALITÀ di TEST ed eventuali riferimenti normativi	CONSIDERAZIONI DEGLI AUTORI
Oven test	<i>This test simply involves exposing the battery, at some initial temperature, to a higher temperature. For consumer batteries, an oven temperature of 150 °C is used (UL2054).</i>	
Overcharge test	<i>Current is forced through the cell up to some limiting voltage. Heat is generated by electrochemical reactions and by current flowing through the cell.</i>	<i>The overcharge test can be the most severe as additional energy is added to the cell. The nail and crush tests can be enhanced by using overcharged batteries.</i>
Nail test.	<i>A nail is forced through the battery at a prescribed rate (such as 8 cm/s). Heat is generated by current flowing through the cell, and by current flowing through the</i>	<i>The nail, crush, and short-circuit tests are somewhat similar, but have significant differences. In these three tests, heat is generated by rapid discharge of the</i>

¹ R. Spotnitz and J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", Journal of Power Sources 113 (2003) 81–100.

	<i>nail. Initially the nail is positioned outside of the battery wall and, when the test begins, is forced through the battery wall and into the battery at a constant speed. As the nail moves forward, forming direct shorts between adjacent electrode pairs, the current flowing through the nail itself decreases</i>	<i>battery.</i>
Crush test	<i>A bar is used to press down on the battery until a short-circuit initiates. Heat is generated throughout the battery due to discharge, and locally through the electrode pairs that are physically shorted.</i>	<i>The crush test allows the cell to discharge uniformly from the short, but heat is generated locally in the cell due to the short. If the battery is designed to form a good internal electrical contact when crushed, then the crush test will behave like a shortcircuit test.</i>
Short-circuit	<i>A low resistance (<5 mΩ) is connected across the terminals of the battery. The battery may be preheated. In this test, current flows through the battery generating heat. The battery is heated internally due to current flow, but the external circuit can dissipate heat also.</i>	<i>The short-circuit test allows the cell to discharge uniformly throughout the volume of the cell.</i>

1.4.2 Formazione di Litio metallico

Tra gli studi recensiti, al fine di dirimere la questione relativa alla possibile presenza di Litio metallico all'interno delle batterie Litio-ione, nella Tabella 2 si raggruppano le informazioni più interessanti.

Tabella 2. Sulla presenza di Litio metallico

ID	Autori	Riferimento bibliografico	
a)	<i>Kitoh and Nemoto</i>	K. Kitoh, H. Nemoto, J. Power Sources 81–82 (1999) 887–890.	<i>report the results of external shortcircuit, overcharge, nail penetration, and oven tests with cylindrical, 100 Wh, LiMn2O4/carbon batteries. The batteries contained shutdown separators, fuses, and safety vents.</i>
b)	<i>Leising et al.</i>	R.A. Leising, M.J. Palazzo, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, J. Electrochem. Soc. 148 (8) (2001) A838–A844	<i>They found that cell rupture occurred when the internal cell temperature exceeded 190 °C and suggest that rupture is due to melting of metallic lithium formed at the negative electrode. However, if the cell is designed so lithium metal cannot deposit, it will still rupture, but at a higher temperature.</i>
c)	<i>Maleki et al.</i>	H. Maleki, G. Deng, J. Howard, in: Proceedings of the Electrochemical Society Meeting, San Francisco, 2001.	<i>This suggests that metallic lithium plays an important role in thermal runaway during overcharge.</i>
d)	<i>Tobishima and Yamaki</i>	S. Tobishima, J. Yamaki, J. Power Sources 81–82 (1999) 882–886	<i>They explain that the abuse tolerance of lithium-ion cells depends on the relative rates of heat removal and heat generation. Similarly, a crush test of a cylindrical cell (720 mAh) charged according to the manufacturer's recommendation did not smoke, but an overcharged cell did catch fire. The fire is attributed by the authors to lithium metal formation.</i>

1.4.3 Reazioni chimiche non desiderate

Tabella 3. Principali reazioni chimiche indesiderate e loro stadi

ID	Tipo	Riferimenti bibliografici	Descrizione	Stadi di reazione
a)	Solid electrolyte interface (SEI) layer decomposition	M.N. Richard, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2068	<p><i>Richard and Dahn identifies an exothermic peak due to SEI decomposition in ARC studies of carbon anodes in electrolyte at 100 °C.</i></p> <p><i>The negative electrode is protected from direct reaction with solvent by an electronically insulating but ionically conducting film called the "solid electrolyte interface". This layer is metastable and can decompose exothermically at 90–120 °C.</i></p>	<p>The SEI layer is assumed to consist of stable (such as Li_2CO_3), and metastable components (such as $(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}_2\text{Li})_x$). The metastable component might exothermically react as follows:</p> $(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}_2\text{Li})_x \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \quad (1a)$ <p>or</p> $2\text{Li} + (\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}_2\text{Li})_x \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \quad (1b)$ <p>This depletion of the metastable SEI component gives rise to a peak in the ARC experiment. The composition of the SEI depends on the electrolyte composition. LiPF_6-based electrolytes do not exhibit a peak in the self-heating rate profile. With LiPF_6-based electrolytes, the shape and behavior of the peak depend on the solvents used. For example, EC:diethyl carbonate (DEC) (1:1) gives a shoulder on the main peak, whereas EC:DEC (1:2) does not.</p>
b)	Reaction of intercalated carbon with electrolyte	E.P. Roth, G. Nagasubramanian, D.R. Tallant, M. Garcia, SANDIA Report SAND99-1164, 1999.	<p><i>At elevated temperatures (>120 °C), the SEI layer does not protect the negative electrode from contact with the electrolyte and an exothermic reaction between intercalated lithium and electrolyte can occur.</i></p> <p><i>Roth et al. reported DSC studies of lithiated carbon anodes (from Sony 18,650 cells) and EC:PC:DEC/LiPF6 electrolytes. The lithiated carbon anode, when dried, showed peaks above 300 °C. Interestingly, addition of solvent without salt had no effect on the traces. However, in the presence of electrolyte (solvents þ salt), the traces became very complex with peaks at ~100, ~150, ~270, and ~300 °C.</i></p>	<p>Il Carbonio catodico, nella condizione in cui è intercalato dal Litio ovvero, nello stato di Carbonio Litiato, può reagire con il solvente, secondo lo schema seguente, con formazione di carbonato di litio e idrocarburi a basso peso molecolare:</p> $2\text{Li} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 (\text{EC}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \quad (2a)$ $2\text{Li} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 (\text{PC}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \quad (2b)$ $2\text{Li} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 (\text{DMC}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \quad (2c)$
		C. Lampe-Onnerud, J. Shi, R. Chamberlain, P. Onnerud, in: Proceedings of the 16th Annual Battery Conference on Applications and Advances, IEEE, Long Beach, CA, 2001.	<p><i>Lampe-Onnerud et al. report a heat of reaction of 1497 J/g for the reaction of LiC6 þ EC/DMC-LiPF6 with an activation energy of 34 kJ/mol. Assuming a capacity of 330 mAh/g, this gives a reaction enthalpy of 1:2 ~105 J/mol of lithium.</i></p>	

ID	Tipo	Riferimenti bibliografici	Descrizione	Stadi di reazione
b)	Reaction of intercalated lithium with fluorinated binder:	A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J.-M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 145 (2) (1998) 472–477	<p><i>Fluorinated binder can react exothermically with lithiated carbon.</i></p> <p>Du Pasquier et al. suggested that lithium (either metallic or intercalated) can react with a fluorinated binder as follows:</p>	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2- + \text{Li} \rightarrow \text{LiF} + -\text{CH}=\text{CF}- + \frac{1}{2}\text{H}_2 \quad (3)$ <p>Alternatively, fluorinated binder might react according to this scheme:</p> $2\text{Li} + \text{RF}_2 \rightarrow 2\text{LiF} + \frac{1}{2}\text{R}_2 \quad (4)$ <p>where the molecular weight of RF_2 is 64 g/(g mol).</p> <p>Typically, a negative electrode contains about 8–12 wt.% binder with the balance being carbon. If the electrode is 8 wt.% binder, the carbon has a capacity of 330 mAh/g, then a fully charged electrode contains</p> $(330 \text{ mAh/g C}_a)(0.92 \text{ g C}_a/\text{g electrode}) \times (3.6 \text{ A s/mAh})(1/96,500)(\text{mol Li/A s}) = 0.0113 \text{ mol Li/g electrode}$ $(0.08 \text{ g PVDF/g electrode})(2 \text{ mol F/mol PVDF}) \times (1/64)(\text{mol PVDF/g PVDF}) = 0.0025 \text{ mol F/g electrode}$ <p>So a fully-charged negative contains at least four times as many moles of Li than moles of fluorine. At first sight, this</p>
c)	Electrolyte decomposition:	Il Mn potrebbe catalizzare la decomposizione dell'elettrolita	<i>The electrolyte can decompose exothermically at elevated temperatures (>200 °C).</i>	<p>Published work on electrolyte decomposition is somewhat contradictory and, in any case, the situation is complicated by interactions of the electrolyte and the cathode.</p>
d)	Positive active material decomposition:	S. Al Hallaj, H. Maleki, J.S. Hong, J.R. Selman, J. Power Sources 83 (1999) 1–8.	<p>Charged positive active materials can disproportionate at elevated temperatures as follows (Vedi a destra)</p> <p><i>In the oxidized state, the positive active material can decompose exothermically and give off oxygen. This oxygen can react exothermically with electrolyte. Or, perhaps the positive material reacts directly with electrolyte. In any case, the chemical reduction of the positive active material is highly exothermic.</i></p>	<p>Charged positive active materials can disproportionate at elevated temperatures as follows [33]</p> $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \quad (5a)$ $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \quad (5b)$ <p>The oxygen released might react with solvent as follows:</p> $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \text{ (EC)} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (6a)$ $4\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \text{ (PC)} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (6b)$ $3\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \text{ (DMC)} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (6c)$ <p>The work of Arai et al. [44] suggests, for delithiated lithium nickelate, that oxygen released by decomposition of Li_xNiO_2 completely combusts solvent according to reaction (6).</p>
e)	Overcharge		<i>On overcharge, metallic lithium is formed which can react with electrolyte.</i>	
f)	Discharge		<p>Discharge of the battery releases heat due to entropy changes, overpotentials, and ohmic resistances.</p> <p>A basse velocità di carica/scarica, inferiori ad 1C, gli autori citati al riferimento [31] dell'articolo in esame, il comportamento termico riflette processi chimici reversibili.</p>	<p>The amount of heat released due to entropy changes in lithium-ion cells is small relative to ohmic heating. For example, Kim et al. [31] characterized heat generation of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinel in a microcalorimeter. At low rates (<1C) of charge/discharge, the thermal behavior reflected reversible processes. At and above 1C, the thermal behavior was dominated by irreversible processes (ohmic and overpotentials).</p>
	Lithium metal reactions	T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, J. Power Sources 104 (2002) 260–264.	<i>Kawamura et al. found using DSC that lithium metal exhibits an exothermic peak with dry electrolytes (1 M LiPF6 in 1:1 PC:DMC or 1:1</i>	

ID	Tipo	Riferimenti bibliografici	Descrizione	Stadi di reazione
			<p><i>EC:DMC or 1:1 EC:DEC) at</i></p> <hr/> <p><i>180 8C. They suggest that the SEI layer on lithium protects the metal from reaction until the melting point. Addition of 1 wt.% water decreased the temperature of the exothermic peak to</i></p> <hr/> <p><i>140 8C which the authors attribute to a less stable SEI.</i></p>	
	Discharge of the battery releases heat due to entropy changes, overpotentials, and ohmic resistances		<i>The amount of heat released due to entropy changes in lithium-ion cells is small relative to ohmic heating.</i>	

1.4.4 Parametri chimico-fisici e cinetici delle reazioni non desiderate

Dagli studi esaminati dagli autori, sono stati raccolti i dati chimico-fisici presentati nelle tabelle seguenti.

In particolare, la Tabella 4, mostra i dati, referenziati, dei calori di reazione e della temperatura di inizio reazione. La Tabella 5 contiene il sommario dei dati utilizzati nella modellazione riferiti ad 1 mole di reagente.

1.4.5 Stima dei parametri di reazione e della loro cinetica e modellazione di prove ARC e DSC.

1.4.5.1 Scelta delle "chimiche" da simulare

Per l'uso in veicoli ibridi o elettrici (42V) dall'esame della lettura si sono mostrate essere in competizione le batterie con catodi $\text{LiNi}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ e LiMn_2O_4 . E su queste è stato realizzato il modello comportamentale proposto dagli autori, che ne ha consentito un confronto teorico.

1.4.5.2 Ipotesi di lavoro e Risultati

All the reactions are assumed to follow an Arrhenius expression for the kinetic rate constant. There is very limited information on activation energies (E_a) and frequency factors (k_0). In order to estimate these values, the following procedure was followed. First, assuming all the reactions are pseudo-first-order,¹ allowed writing a rate expression involving activation energy and frequency factor.

This rate expression was used in an energy balance with two unknowns: the activation energy and frequency factor. By, somewhat arbitrarily, specifying the adiabatic selfheating rate as 0.001 8C/min at the onset temperature for thermal runaway (estimated from literature review or guessed, (Tabella 6) the activation energy and frequency factor could be computed.

These kinetic parameters can be used to simulate DSC and ARC experiments. (Figura 4 e Figura 5).

Tabella 4. Dati referenziati relativi alle principali reazioni indesiderati

Summary of reaction parameters						
Reference	SEI Reaction		LiC ₆ /solvent		LiC ₆ /PVDF	
	Energy (J/g)	Temperature range (°C)	Energy (J/g)	Temperature range (°C)	Energy (J/g)	Temperature range (°C)
(a) Negative electrode (J/g of carbon, fully charged)						
[4]			350	110-150	1500	240-350
[11]			1497	90-290		
[7,12,29]	257	100	1714			
[3]		100			~1100	220-300
[2]	186	130				
[17]			1460	206-215		
[18] (Li _{0.9} C ₆)			720	110-260	1394	270-400
(b) Positive electrode decomposition (per g of active, fully charged)						
Reference	LiCoO ₂		LiMn ₂ O ₄		Li _{1-x} Ni _{0.2} Co _{0.2} O ₂	
	Energy (J/g)	Temperature range (°C)	Energy (J/g)	Temperature range (°C)	Energy (J/g)	Temperature range (°C)
[5]					115	175-340 ^b
[3]	146	178-250				
(c) Positive/solvent reaction (per g of active)						
Reference	LiCoO ₂		LiMn ₂ O ₄		Li _{1-x} Ni _{0.2} Co _{0.2} O ₂	
	Energy (J/g)	Temperature range (°C)	Energy (J/g)	Temperature range (°C)	Energy (J/g)	Temperature range (°C)
[4]	450	220-500	450	150-300	600 ^a	180-500 ^a
[1,6]	381	235			641.7	216
[11]	615	230-300				
[8]	265	170-240				
[2]	625	200-260	350	200-400	1256	200-230 ^a
[3]	407	167-250				
(d) Electrolyte (per g of electrolyte)						
Reference	Solvent					
	Energy (J/g)	Temperature range (°C)				
[9]	~285	250-350				
[4]	250	130-220				
[11]	155	225-300				
[43]	370-530	230-280				

^a Li_{0.9}NiO₂
^b Li_{0.2}NiO₂
^c Li_{0.27}NiO₂

Tabella 5. Dati utilizzati nella modellazione relativi alle principali reazioni indesiderate e riferiti ad 1 mole di reagente

Selected heats of reactions (per mole)				
Reaction	Equation	Literature values (J/g)	g/eq.	Eq. or J/mol
SEI	SEI → I	186-257	81.2 ^a	1.5-2.1 × 10 ⁶
LiC ₆ /solvent	LiC ₆ + ν ₁₀ RS → I	350-1714	81.2 ^a	0.28-1.39 × 10 ⁷
LiC ₆ /binder	LiC ₆ + ν ₁₀ B → I	1100-1500	81.2 ^a	0.89-1.2 × 10 ⁷
LiCoO ₂		265-625	195.75	0.52-1.2 × 10 ⁷
Li _{1-x} Ni _{0.2} Co _{0.2} O ₂	NiCoO ₂ → I + ½O ₂	600-1256	139.8	0.8-1.8 × 10 ⁷
LiMn ₂ O ₄	Mn ₂ O ₄ → I + ½O ₂	350-450	180.8	6.3-8.1 × 10 ⁶
Solvent decomposition	S → I	155-285	100	1.5-2.9 × 10 ⁶
Solvent oxidation	O ₂ + ν ₁₀ OS → I			1.43 × 10 ^{6b}

Reactions included in model. I: inert. Mass balance kept on species in bold type.
^a Assuming 330 mAh/g.
^b For dimethylcarbonate (from CRC Handbook, 63rd ed.).

Tabella 6

Estimated kinetic parameters					
Reaction	T_{onset} (°C)	T_{peak} (°C) @ 10 °C/min	H/C_p (K)	E_a (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)
$Li + n_{Li}B \rightarrow I$	180	280	1.93×10^4	2.86×10^5	1.917×10^{23}
$Li + n_{Li}RS \rightarrow I$	85	180	1.02×10^4	2.05×10^7	9.41×10^{21}
$LiC_6 + n_{Li}B \rightarrow C_6 + I$	160	300	3.71×10^3	1.67×10^5	1.79×10^{12}
$LiC_6 + n_{Li}RS \rightarrow C_6 + I$	110	200	9.81×10^7	2.0×10^7	1.95×10^{26}
$Li_{1-x}NiCoO_2 \rightarrow I + \frac{1}{2}O_2$	165	225	5.30×10^2	3.94×10^5	7.25×10^{29}
$Mn_2O_4 \rightarrow I + \frac{1}{2}O_2$	190	300	7.23×10^7	2.18×10^5	1.06×10^{18}
$S \rightarrow I$	180	250	1.91×10^7	2.74×10^5	5.14×10^{25}
$SEI \rightarrow I$	70	110	1.43×10^7	2.81×10^5	7.88×10^{26}

H: heat of reaction, C_p : heat capacity.

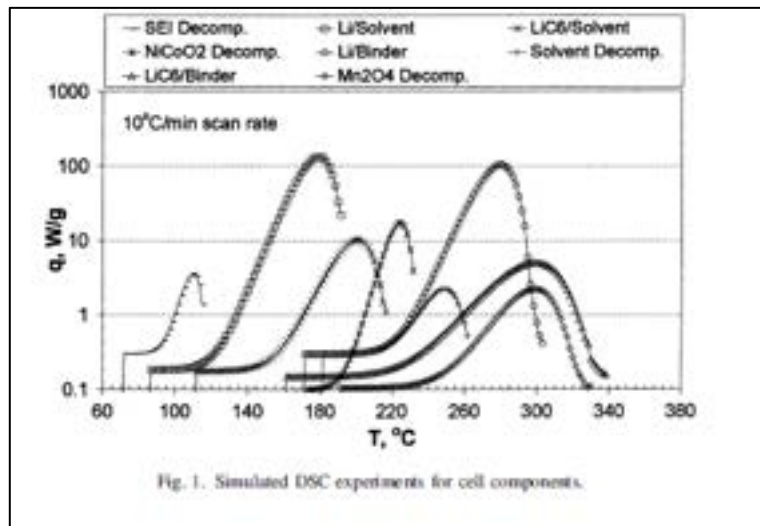


Figura 1.

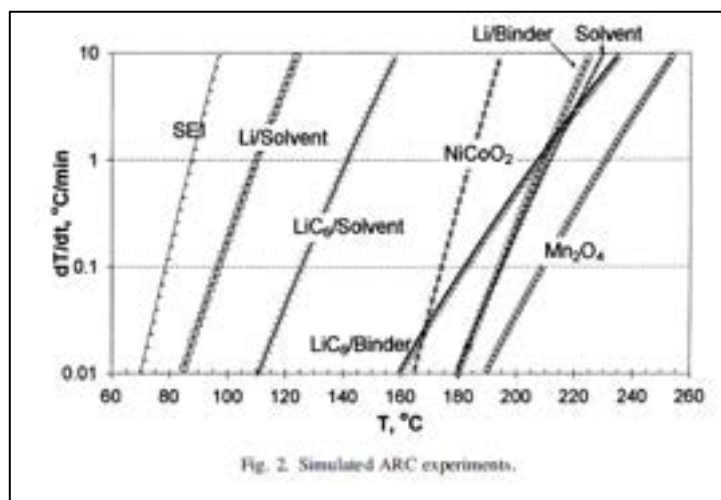


Figura 2

Given the quantities and heat capacities of the materials present in each type of cell, and the heats of reaction, the maximum temperature rise for the overall battery due to each reaction can be estimated. This calculation assumes the heat of reaction is uniformly distributed throughout all components of the battery and so does not account for local heating effects (“hotspots”). Further, discharge and charge conditions will be different. On discharge the active material is limited by the initial state of charge, but, on charge, lithium metal is deposited and the amount of positive active is increased (up to a certain point).

La Figura 3 è frutto delle simulazioni effettuate dagli autori e costituiscono dei dati interessanti sul possibile comportamento dei sistemi in esame, durante fenomeni di abuso che occorrono nelle fasi di scarica (A) e carica (B):

the maximum temperature rise possible due to each exothermic process in the cell. The maximum temperature rise for each process during discharge could correspond to an oven test, short-circuit, crush, or nail test; whereas, the maximum temperature rise for each process during charge could correspond to an overcharge test.

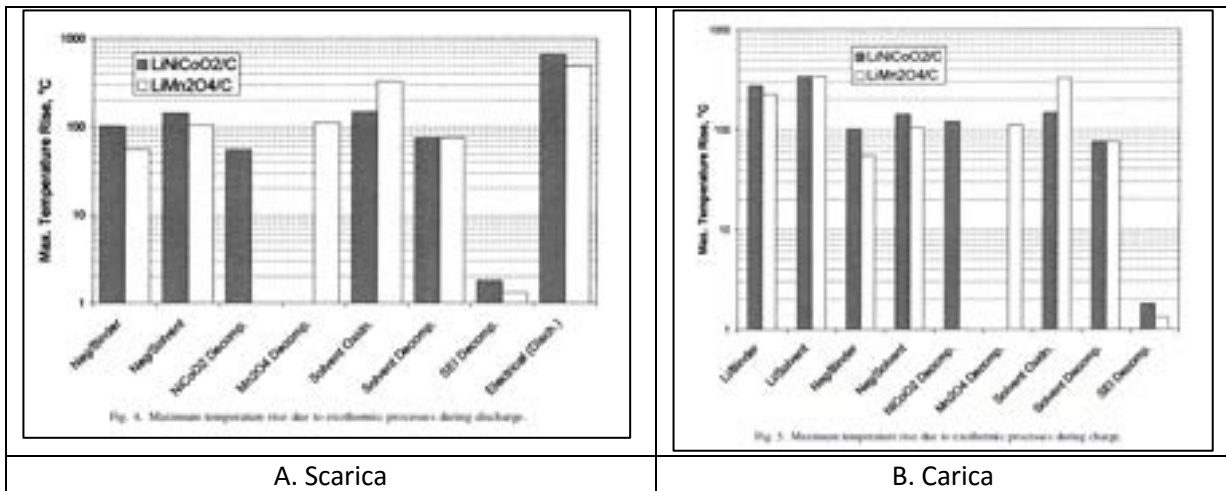


Figura 3

2 Pubblicazione n. 2², 2004

Si tratta di uno studio corposo ed esaustivo (139 pagine), nel quale si confronta la tolleranza ad di una cella commerciale Sony 18650 con altre due celle sviluppate da produttori aderenti al partenariato promosso dal DOE. L'organizzazione dello studio è aderente alla metodologia di test da noi proposta.

lo studio costituisce una buona base informativa sull'utilizzo delle tecniche analitiche proposte e sui risultati che possono essere ottenuti.

2.1 Obiettivi dello studio

Lo studio nasce nell'ambito di una collaborazione tra il Department of Transportation (DOE) e le aziende impegnate nello sviluppo di batterie Litio-ione ad alta potenza per l'uso *automotive* (PNGV, "Partnership for a New Generation of Vehicles"), con i seguenti scopi:

- *to rapidly develop high-power lithium-ion cell chemistries, using commercially-available materials that can be shared with the industrial battery developers;*
- *to establish the performance, life, and thermal abuse characteristics of these cells;*
- *to study cells where all cell components and materials was clearly understood.*

Due tipologie di celle cilindriche, del tipo 18650, sono state sviluppate appositamente dalle aziende coinvolte nel partenariato (GEN1 e GEN2) e il loro comportamento è stato confrontato con quello di batterie commerciali: la Sony 18650 (US18650S STG).

Poor thermal abuse tolerance results from two types of cell response; heat generation leading to thermal runaway and gas generation leading to cell venting.

I test sono stati selezionati in relazione ai seguenti obiettivi:

- *Identify chemical mechanisms resulting in gas generation that leads to cell venting of flammable cell components.*
- *Determine effects of normal cell use and aging on cell thermal stability and abuse tolerance.*
- *Develop a knowledge base of cell thermal properties leading to improved cell designs.*
- *Identify chemical mechanisms resulting in gas generation that leads to cell venting of flammable cell components.*
- *Determine effects of normal cell use and aging on cell thermal stability and abuse tolerance.*
- *Develop a knowledge base of cell thermal properties leading to improved cell designs.*

² E. Peter Roth, Chris C. Crafts, Daniel H. Doughty, and James McBreen, Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries: Thermal Abuse Performance of 18650 Li-Ion Cells, SANDIA REPORT SAND2004-0584, Printed March 2004

2.2 Approccio sperimentale

La sequenza di test adottata in questo lavoro, è la seguente (Tabella 7):

Tabella 7

ID	Size of the experiment	Technique	Target
1	Full size cells	Accelerating Rate Calorimetry (ARC)	Determine cell properties leading to cell thermal runaway
2	Full size cells	GC/MS TGA/FTIR	Measure gas generation as a function of: - temperature, cell properties (state of charge; aging/cycling history)
3	Fresh cell solvents and conductive salts Fresh/aged cell electrodes recovered from disassembled test cells by using	Differential Scanning Calorimetry (DSC) and ARC	Measure the thermal inter-reactivity
4	Electrode materials in electrolyte	ARC bomb capsules coupled with GC/MS and/or TGA/FTIR	Measure gas-generating reactions and evolved gas species
5	Whole cells		Determine thermal response from measurements of the thermal reactivity and interactions between the cell components leading to improved cell designs.
6	Whole cells	Abuse test Video document	Perform abuse test and video document: short circuit, overcharge, thermal heating tests to benchmark the unsafe or thermal runaway behaviors seen in Li-Ion hardware
7	Vented cells	Flammability test of vented gas Video document	Test Flammability behavior of vented gas in air and in inert gas, with/without an external ignition source
8		EGA sampling and characterization	Develop real time gas sampling and identification techniques to track rapid gas generation events during thermal abuse

2.3 Materiali e tecniche sperimentali

2.3.1 Materiali

Sono state studiate celle Litio-ione cilindriche delle dimensioni di 18 mm di diametro e 65 mm di lunghezza, con la composizione chimica di cui in Figura 4- GEN1 e GEN2 differivano anche per la tecnologia costruttiva (Figura 5)

Gen1 cells were constructed by PolyStor Corp. using a negative steel case design with crimped seals while the Gen2 cells were constructed by Quallion Corp. using a laser-welded positive Al case design with a machined vent.

2.3.2 Tecniche sperimentali utilizzate

Le tecniche sperimentali utilizzate e le apparecchiature sono riassunte in Tabella 8, e descritti più diffusamente nei paragrafi successivi.

2.3.2.1 Metodi distruttivi

Si tratta di prove che portano alla rottura catastrofica delle batterie esaminate e che sono state effettuate con un dispositivo messo a punto dai Laboratori SANDIA: un *thermal ramp test block* (inserito

in una bomba calorimetrica). Con questa apparecchiatura è possibile riscaldare le celle a 1°C/minuto e anche più velocemente, fino a 200 °C.

Table 1. Cell Chemistries and Electrode Compositions




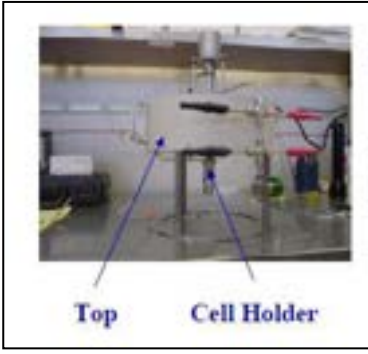
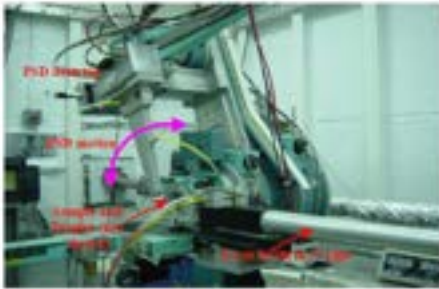
Sony Cells: (commercial)	Anode Cathode Electrolyte:	Coke-Based Carbon + unknowns LiCoO ₂ + unknowns PC:DMC/LiPF ₆
Gen1 Cells: (Argonne National Laboratory Design)	Anode:	75% MCMB-6-2800 Carbon 16% SFG-6 Graphite 9% PVDF Binder
	Cathode:	84% LiNi _{0.85} Co _{0.15} O ₂ 4% Carbon Black, 4% SFG6 Graphite 8% PVDF Binder
	Electrolyte:	1M LiPF ₆ in EC:DEC (1:1)
Gen2 Cells: (Argonne National Laboratory design)	Anode:	92% MAG10 Graphite 8% PVDF Binder
	Cathode:	84% LiNi _{0.85} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ 4% Carbon Black, 4% SFG6 Graphite 8% PVDF Binder
	Electrolyte:	1.2MLiPF ₆ in EC:EMC (3:7)

Figura 4



Figura 5

Tabella 8.

DESTRUCTIVE CELL TESTING APPARATUS	
Thermal ramp test block: diverso stato di carica (SOC), invecchiamento, tipologia di cicli	
Thermal block + External spark ignition sources + inert gas atmosphere : Infiammabilità dei gas evoluti in aria e in assenza di aria (con verifica presenza del comburente all'interno della miscela di gas evoluti)	
Thermal block +GC: Composizione chimica gas evoluti	
CONTROLLED METHODS APPARATUS: TECNICHE CALORIMETRICHE	
DSC	TA Instruments Model 2910 (TA Instr., New Castle, DE)
ARC	Arthur D. Little Model 2000 (AD Little, Acorn Park, Cambridge, MA 02140)
 <p>Clam Shell Blast Shield Heating Unit</p>	 <p>Top Cell Holder</p>
Microcalorimetria	CSC2000 microcalorimeter (Calorimetry Sciences Corp., American Fork, UT)
XRD	 <p>Figure #1. Diffractometer at Beam Line X7A for high resolution XRD.</p>
GAS ANALYSIS APPARATUS	
TGA/FTIR	
GC/MS	
Liquid Chromatography/Mass Spectrometry (LC/MS)	

Sono stati effettuati due tipi di test, allo scopo di confrontare i comportamenti in funzione dello stato di carica (SOC), dell' invecchiamento, e della storia (tipologia di cicli) delle celle esaminate:

- *a rapid thermal ramp to catastrophic failure (venting)*
- *a slower thermal ramp to just below the catastrophic failure point, which allows the application of in situ diagnostics and **recovery of the cell for further analysis and postmortem before it is damaged** by a full-fledged thermal runaway.*

Il *Thermal Block* è stato poi modificato per lavorare in atmosfera inerte e, dotato di dispositivi di ignizione a scintilla, utilizzato per la valutazione della infiammabilità dei gas evoluti in condizioni di prova in atmosfera controllata: le prove di ignizione sono state effettuate sia in presenza di aria che in sua assenza, ovvero in presenza di gas inerte (il che significa assenza di comburente proveniente dall'aria ed eventuale presenza di comburente all'interno della miscela di gas prodotta dalle celle in condizione di prova).

2.3.2.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Consente di verificare la risposta al riscaldamento, in un esteso campo di temperature, sia su celle disassemblate che su miscele di suoi componenti opportunamente predisposte che sui semielementi galvanici. E' comunque una tecnica di screening iniziale dei fenomeni esotermici con la quale è possibile lavorare, in condizioni controllate, su **quantità dell'ordine dei milligrammi**. La durata di una prova è dell'ordine di qualche ora.

Nei casi più favorevoli consente di identificare i composti chimici che partecipano alla attività termica e permette di effettuare misure sullo stato di carica locale degli elettrodi, così come di monitorare l'autoscarica.

Typical DSC runs are performed using crimped Al pans prepared in an Argon glove box. Only a few milligrams of material are measured to minimize gas evolution at higher temperatures. Even so, these pans usually vent gas at high temperatures with an accompanying endothermic peak in the measured signal.

Hermetic, high-pressure steel pans have also been used which contain the evolved gases but these pans have high mass and are less sensitive to low thermal events compared to the Al pans. The appropriate pan was used to give the greatest sensitivity in the region of interest.

A scan rate of 10°C/min was typically used for the low-mass Al pans and 5°C/min for the higher mass hermetic steel pans.

2.3.2.3 ARC (Accelerating Rate Calorimeter)

La tecnica ARC consente di lavorare a velocità di riscaldamento inferiori ai 5°C/min e in condizioni adiabatiche, più prossime a quelle in cui una cella opera al suo interno: la bassa velocità di riscaldamento consente di esplorare i fenomeni indesiderati in condizioni quasi-stazionarie. a durata di una prova ARC è dell'ordine dei giorni

Because of the adiabatic environment, the onset of self-heating due to chemical reactions in the interior of the cell can be detected with greater sensitivity.

The ARC operates in a heat, wait, search mode to allow determination of the onset of self-heating. The ARC increases the temperature in discrete steps, waits for the thermal

transients to decay and then monitors the temperature of the cell for a fixed time period. If the cell temperature is not increasing above a threshold value, typically 0.02°C/min, the temperature is increased by another step and the process repeated. If the cell temperature is increasing at rate equal or above the threshold value, the ARC switches to the exotherm mode during which the ARC temperature closely matches the cell temperature, thus maintaining the adiabatic state. The ARC matches the rate of temperature rise of the cell even at quite high heating rates.

The normal mode of operation of the ARC terminates an experiment by cooling the sample once it reaches a set upper temperature limit.

2.3.2.4 Microcalorimetrica

La microcalorimetrica è stata utilizzata per misurare la quantità di calore generata dalle celle in condizioni di circuito aperto, in vari stati di carica e di temperatura.

The microcal can measure heat output at the microwatt level and is useful for determining low-level reactions that affect cell lifetime and aging reactions.

[...]these measurements that allowed simultaneous measurement of up to three cells at temperatures from -40°C to 80°C.

2.3.2.5 Analisi dei gas sviluppati (EGA)

*Gas analysis was performed on cells and cell materials throughout the thermal abuse testing study. The gas species were identified using both **gas chromatography** (GC) and **mass spectrometry** (GC/MS).*

***Cell head-space gases** were measured using a special puncture fixture that allowed direct sampling of the gases into the GC and also allowed measurement of total gas volume.*

***Gases from cells that vented during the ARC runs** were accumulated in the sealed gas manifold system and collected with grab sample cylinders for later analysis in the GC.*

***Grab sampling** was also used for gases that vented from the cells into the surrounding space **during thermal block ramps**. In some runs, a real-time GC system was used to monitor gases periodically during the thermal ramps.*

Whenever possible, the individual gas species were represented as effective gas volume at standard temperature and pressure (STP). These calculations were performed for the nonvented cells that were punctured for GC analysis. However, for many runs meaningful gas volumes could not be calculated, so these gas species were presented as relative percentages of evolved gas.

Gas volumes were also calculated for ARC bomb runs of electrode/electrolyte samples using the calibrated gas manifold system. The moles of evolved gas were calculated as a function of temperature and normalized by the moles of solvent in the ARC bomb. These measurements were used in developing a quantitative chemical reaction mechanism for these decompositions.

GC analysis of grab samples from these runs was then used to calculate the relative number of moles of each gas species produced by these reactions.

2.4 Risultati dello studio

Le numerose prove documentate con questo studio portano alla conclusione che le batterie esaminate avevano una scarsa tolleranza all'abuso termico, a seguito del quale potevano innescarsi sia il runaway che il venting dei gas/vapori generati nelle varie condizioni di temperatura.

Al termine dello studio vengono proposti, sulla base di una ulteriore indagine bibliografica, i meccanismi per le reazioni indesiderate che si innescano nelle condizioni di abuso. In particolare si riportano i meccanismi per le reazioni di degradazione/decomposizione dell'Anodo, del Catodo e dell'Elettrolita.

2.4.1 Risultati

I risultati sono riepilogati nel Sommario dello studio in esame e, di nuovo, nell'Introduzione, in forma grafica. Tabella 9 e Figura 6.

Tabella 9

<p>Stage 1. Room Temperature to 125°C Onset of Thermal Runaway</p> <ul style="list-style-type: none">• Exotherms begin at anode due to SEI reactions and decomposition at temperatures as low as 50°C (possibly due to incomplete formation)• Magnitude and onset of thermal response is highly influenced by morphology of anode carbon particles• SEI decomposition leads to exothermic reduction of electrolyte at exposed lithiated carbon surface• Gas generation slowly increases with increasing temperature (primarily from EMC)• Aging reduces carbon reactivity (more stable, well developed SEI layer) leading to more thermally stable cell
<p>Stage 2. Venting and Accelerated Heating (smoke) 125°C - 180°C</p> <ul style="list-style-type: none">• Rate of gas generation increases above 125°C• CO₂ is the main decomposition gas followed by CO, C₂H₄, H₂• Cathode appears to be the major source of early gas generation along with EMC decomposition gases• Anode reactions are the source of H₂• Self-heating rate increases above 140°C• Both anode and cathode participate in exothermic reactions that create a complex chemical environment within the cell.• Electrolyte amount is critical to overall rates of heat and gas generation and ultimately dictates the full cell response• For electrolyte decomposition reactions:<ul style="list-style-type: none">○ EMC/LiPF₆ source of main gas generation but not a source of heat○ EC/LiPF₆ reaction is the main source of heat generation○ Increased concentration of either LiPF₆ or EC greatly increase rate of EMC decomposition.
<p>Stage 3. Explosive Decomposition (flame) 180°C and Above</p> <ul style="list-style-type: none">• In full cells, very rapid increase in heat and gas generation rate is observed, with explosive decomposition around 200°C• Several exothermic, gas-producing reactions over narrow temperature range from 180°C to 225°C are responsible for this dramatic cell response• High-rate decomposition reactions occur between the cathode and electrolyte materials in the 140°C -200°C range with peak in heating rate at 190°C• High-rate decomposition reactions occur between the anode and electrolyte materials in the 200°C -225°C range with peak in heating rate at 225°C• Electrolyte decomposition rate peaks in the 180°C -200°C range• Sudden increase in gas evolution from anode above 200°C in addition to continued gas evolution from cathode and electrolyte decomposition• Gases serve as propellant to eject any remaining electrolyte• Expelled electrolyte and some of the gases generated in the cell are flammable and can be ignited by external spark source.

Di fatto si dimostra che il runaway termico di una cella Li-ione è caratterizzata da 3 range di temperatura:

- Stage 1: Room Temperature to 125°C – Onset of thermal runaway
- Stage 2: 125°C - 180°C – Venting and accelerated heating (smoke)
- Stage 3: 180°C and above – Explosive decomposition (flame)

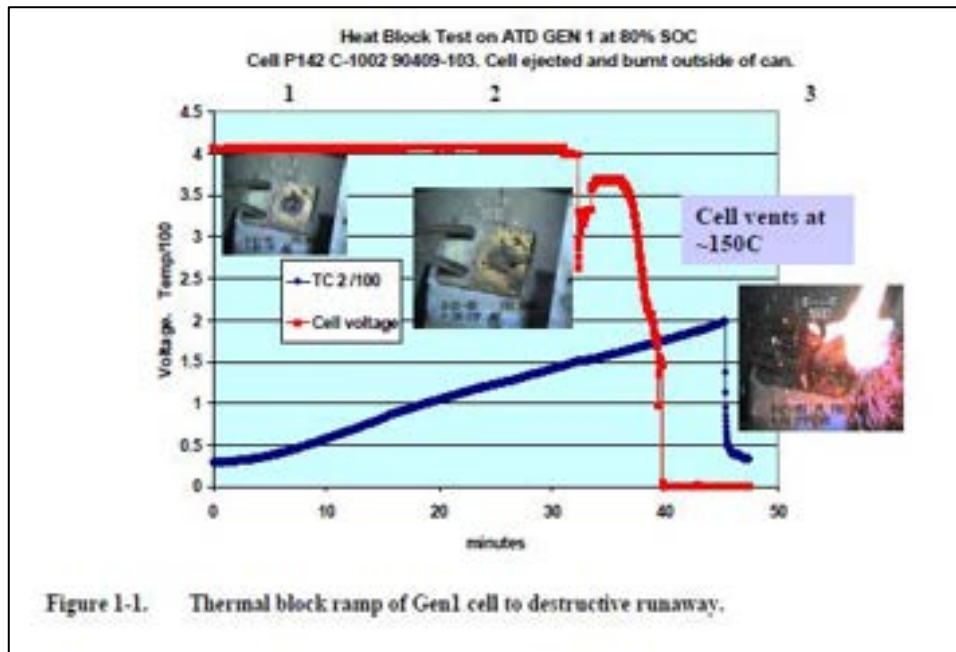


Figura 6

2.4.2 Reazioni indesiderate

2.4.2.1 Anodo e SEI

La stabilità termica dell'anodo è fortemente influenzata dalle reazioni di decomposizione del LiPF_6 .

Heating of the anode initially results in increased reaction of the SEI formation process. At higher temperatures the SEI layer decomposes exothermically and then allows further exothermic reduction of the electrolyte. We have shown by DSC measurements that the electrolyte reacts exothermically with the SEI layer. Rinsing the anode carbons removed part of the SEI layer and resulted in increased reaction. The exposed SEI film was reactive with both the solvent and the salt electrolyte species but the salt greatly increased the magnitude of the reaction. This reaction even occurred for delithiated carbon indicating that the baselevel SEI components (possibly carbonates and other salt products) are highly reactive.

The SEI decomposition reaction occurs around 125°C but can occur anywhere between 100°C and 140°C depending on the development of the film and the carbon particle morphology. Gas generation below 125°C is limited primarily to heating of the formation gases and increased vaporization of the volatile linear carbonate species.

Above the SEI decomposition temperature the electrolyte is reduced by the lithiated anode. This exothermic reaction increases with increasing temperature during which the lithium in the anode is consumed and the electrolyte is decomposed. The anode film is quite porous and allows from 60wt% and 100wt% of electrolyte to penetrate the pores and react with the high surface area carbon particles.

The salt is quite reactive, as we have already reported and as has been reported by other researchers [8,10]. The result of this reaction is a reduction in the molarity of the electrolyte in the pores and reduced gas generation by the unreacted electrolyte with increasing temperature. The reacted anode layer eventually breaks down completely around 225°C with a resultant peak in heat and gas generation. The evolved gas products are very similar to the pure electrolyte decomposition gases with additional generation of H₂ and CO. Measurement of the anode decomposition products at these temperatures indicate that a thick non-conducting layer has developed consisting primarily of salt decomposition products such as LiF and possibly Li₂O [8]. Thus, the thermal stability of the anode is largely determined by salt decomposition reactions.

2.4.2.2 Catodo

Il materiale catodico non contribuisce all'innescare dei processi di degradazione che possano portare al runaway termico. Gli autori hanno osservato che le reazioni di decomposizione catodiche, con sviluppo di ossigeno e calore, intorno ai 140 °C:

Cathode contributions to cell thermal runaway primarily occur at higher temperatures and do not contribute to the initial exothermic output that can drive the cell to more reactive temperatures. Below 125°C the cathode structures for all of the cells studied here are stable and do not react significantly with the electrolyte. At high SOC's some oxidation of the electrolyte may occur and contribute to the SEI-like polymer film that has been measured on the oxide particles. However, no significant heat generation has been reported.

Cathode decomposition has been observed as low as 140°C accompanied by heat and gas generation. The delithiated metal oxide particles can undergo decomposition to generate O₂ and reduced metal oxides.

[...]The exothermic reaction of the cathode oxide in the presence of electrolyte results from this combustion as we measured by DSC and ARC. The reaction rate increases with increasing temperature and drops suddenly when the cathode decomposition reaction no longer produces oxygen. Increasing the ratio of electrolyte to oxide film weight does not increase this combustion reaction. However, excess electrolyte can result in a higher temperature exotherm corresponding to the complete reduction of the metal oxide to the metallic phase [...]

We also believe that the decomposition reaction of the cathode oxide is itself exothermic since we measured considerable heat output in the ARC bombs without the presence of added electrolyte. The degree of the exothermic reaction is highly SOC dependent largely as a result of the SOC dependent gas generation the peak reaction temperature was seen to shift to higher temperatures with decreasing SOC indicating that there may be oxidation state dependent decomposition of the electrolyte.

[...]Gas generation from cathode/electrolyte reaction showed essentially the same gas species as for the straight electrolyte decomposition. No excess oxygen generation was measured indicating that all of the oxygen was consumed by solvent combustion yielding only CO₂, which is already a major electrolyte decomposition gas.

A titolo informativo, si riportano le reazioni di decomposizione proposti (Figura 7):

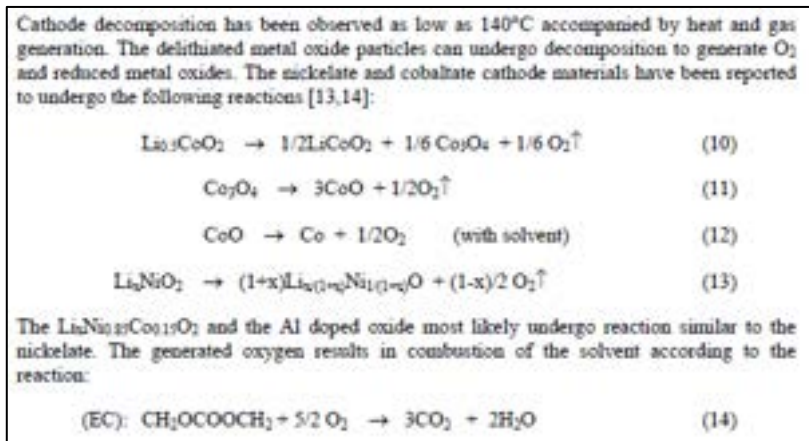


Figura 7

2.4.2.3 Elettrolita

Gli autori dimostrano che l'elettrolita gioca un ruolo critico nella risposta termica delle celle ed è la maggiore fonte di reazioni esotermiche che portano una cella Litio-ione al runaway e alla generazione di gas e, pertanto, il miglioramento della resistenza ad abuso termico, ovvero della sicurezza, deve focalizzarsi sullo sviluppo dei solventi e sulla stabilità del sale litiato, ovvero dell'elettrolita vero e proprio:

The electrolyte thus plays a critical role in the thermal response of the cell and is a major source of the exothermic reactions that lead to cell thermal runaway and gas generation. Any improvement in cell thermal stability needs to address improvements in electrolyte reactivity and in particular improvements in salt stability.

In particolare, si riporta quanto segue :

The electrolyte thus plays a critical role in the thermal response of the cell and is a major source of the exothermic reactions that lead to cell thermal runaway and gas generation. Any improvement in cell thermal stability needs to address improvements in electrolyte reactivity and in particular improvements in salt stability.

The electrolyte has been shown to be a significant source of heat and gas generation. As we have just discussed, the electrolyte can have significant reactions with the anode and cathode materials. We have also shown that the electrolyte can decompose at elevated temperatures to yield further heat and gas as a part of the overall thermal runaway reaction. The electrolyte can also undergo decomposition reactions at low temperatures to yield both gaseous and solid products that can affect the performance of the electrode materials.

EC reactions are responsible for the formation of the SEI layer on the anode and are critical to developing an operable Li-ion cell. The reactions with the EC component are also responsible for the exothermic decomposition of the full electrolyte and increase the gas generation by the EMC.

The LiPF₆ is known to be unstable and reacts to produce PF₅, which acts as a strong Lewis acid. LBNL has proposed that EC can undergo a ring-opening reaction with PF₅ [...]. The terminal radicals in this opened structure can continue to react with other EC molecules resulting in further ring opening and the formation of oligo-ether carbonates chains. These chains can then decompose through a de-carboxylation process to form PEO polymer chains and CO₂. This PEO film has been reported to form part of the chemical coatings on anodes and cathodes (Figura 8)

[...]Higher temperature greatly increases the rate of the low-temperature reactions and leads to new reaction paths and products. We have shown that gas generation begins above 150°C likely arising from reaction of LiPF₆ products such as PF₅ with the linear alkyl carbonate component. This reaction is enhanced by the presence of the EC component, which may have already reacted with the PF₅. The 1.2M LiPF₆ salt concentration is sufficient to cause maximum decomposition of the EMC in the presence of EC. Higher molarities do not increase the amount of gas generated. The decomposition gases consist of CO₂, ethylene, and ethyl fluoride. No CO or CH₄ are generated.

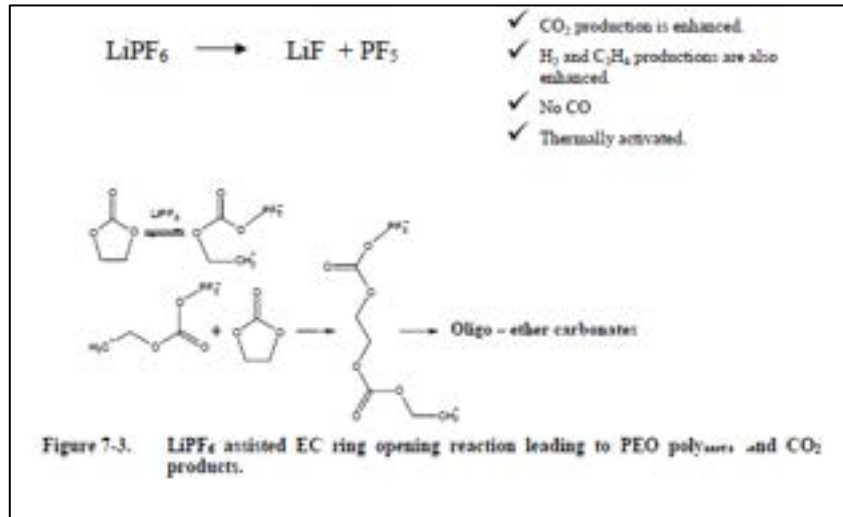


Figura 8. Reazioni di apertura dell'anello dei solventi ad opera del sale litiato LiPF₆.

3 Pubblicazione n. 3³, 2005

La principale caratteristica dello studio è costituita dal fatto di essere effettuato da esperti di Fire Engineering.

3.1 Obiettivi dello studio

Lo studio applica la teoria del cosiddetto “triangolo del fuoco” (Figura 9) alle batterie Lito-ione, presenta studi di microcalorimetria, evidenzia che si arriva all’esplosione di una cella e/o al suo incendio attraverso una serie di eventi a catena (Figura 10) che gli autori hanno chiamato “Effetto Domino” e le cui fasi sono le seguenti: abuso, aumento della temperatura, autoriscaldamento, reazioni chimiche a catena, accumulo di gas e di energia, sovrappressione, esplosione ed incendio. E’ stata posta attenzione anche al passaggio di scala, effettuando esperimenti su un sistema di 25 kg. Per rappresentare la dinamica della reazione di *runaway* viene fatto uso del **Diagramma di Semenov**.

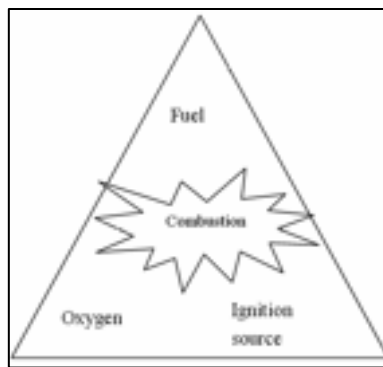


Figura 9. Triangolo del fuoco

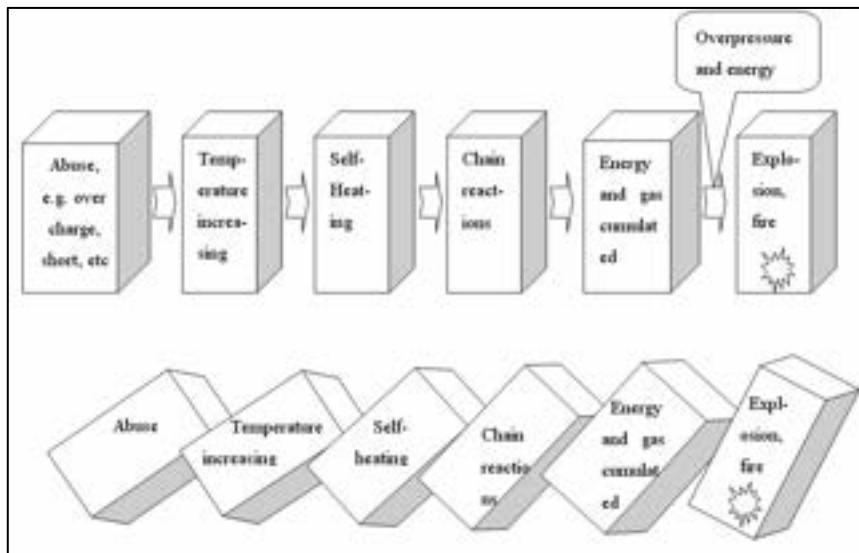


Figura 10. catena di eventi che conducono ad esplosione o incendio

³ QINGSONG WANG, JINHUA SUN, and GUANQUAN CHU, “Lithium Ion Battery Fire and Explosion”, FIRE SAFETY SCIENCE–PROCEEDINGS OF THE EIGHTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM, INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR FIRE SAFETY SCIENCE

3.2 Approccio sperimentale

Sono stati effettuati studi calorimetrici con microcalorimetro C80 sui materiali anodici e catodici, da soli e in miscela con l'elettrolita. I materiali sono stati prelevati da celle caricate e disassemblate in atmosfera controllata. Sono state misurate T_{NR} e SADT.

3.3 Materiali e Tecniche sperimentali

3.3.1 Materiali

- $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ ed elettrolita
- Batteria LC 2032 caricata a 4,2 V e disassemblata in modo quantitativo

3.3.2 Tecniche sperimentali

Microcalorimetria C80

3.3.3 Diagramma di Semenov, e T_{NR} e SADT

Nel Diagramma in Figura 11 la Temperatura B è denominata **SADT** (self-accelerating decomposition temperature) ed è la temperatura di inizio di una reazione di decomposizione autocatalitica, che può essere assunta, più in generale, come temperatura di inizio di una reazione di *runaway*.

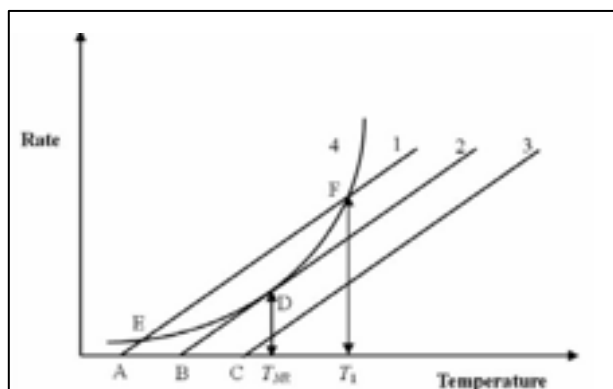


Figura 11. Diagramma di Semenov per una reazione *runaway*

L'esplosione termica viene solitamente descritta in base a due teorie⁴: quella di Semenov e la teoria di Frank-Kamenetskij.

Nel primo caso (teoria di Semenov) si ammette una distribuzione uniforme della temperatura entro i reagenti: si tratta quindi di autoriscaldamento omogeneo della massa di reazione. Nel secondo caso (teoria di Frank-Kamenetskij) la distribuzione di temperatura non è uniforme: si tratta di autoriscaldamento non omogeneo, dipendente dalla conducibilità della massa di reazione.

Si applica, in questo lavoro, la T. di Semenov, ad una reazione esotermica di ordine pseudo-zero condotta in un reattore munito di dispositivo di raffreddamento. Se la temperatura della massa di reazione T è inizialmente uguale a quella dell'ambiente T_a , la massa inizierà ad autoriscaldarsi a seguito dell'inizio della

⁴ (E. BATTAGLIA, Tesi di Laurea su "ANALISI DI SICUREZZA SULLA DECOMPOSIZIONE DEL PEROSSIDO DI IDROGENO ATTRAVERSO SCREENING CALORIMETRICO", UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA, AA 2009 – 2010)

reazione esotermica caratterizzata da un ΔH_{REAZ} . La velocità di produzione del calore r_{prodQ} è funzione esponenziale della temperatura (Legge di Arrhenius) e vale:

$$r_{prodQ} = m \cdot \Delta H_{REAZ} \cdot r = m \cdot \Delta H_{REAZ} \cdot A e^{-\frac{E_{ATT}}{RT}}$$

dove: m è la massa del reagente, A è il fattore pre-esponenziale di Arrhenius, E_{ATT} è l'energia di attivazione della reazione in esame e R la costante universale dei gas.

La velocità di smaltimento del calore r_{smQ} (verso l'ambiente) ha invece andamento lineare, ed è espressa dalla relazione:

$$r_{smQ} = U \cdot S \cdot (T - T_A)$$

dove U è il coefficiente globale di scambio termico e S la superficie di scambio.

Il bilancio di calore e l'influenza del mezzo refrigerante, che consente lo smaltimento del calore prodotto dalla reazione, vengono rappresentati nel cosiddetto Diagramma di Semenov, nel quale le linee rette rappresentando r_{smQ} a 3 diverse temperature del refrigerante T(A1), T(A2) e T(A3) e la curva rappresenta r_{prodQ} .

Nel diagramma, T_{NR} è la cosiddetta "temperatura di non ritorno", mentre T_1

La temperatura del refrigerante può essere sufficientemente bassa (la retta n.1) o insufficiente (retta n.3, che non interseca la curva del calore sviluppato dalla reazione) per garantire il controllo termico del processo.

La retta n.1 presenta 2 punti di intersezione con la curva 4: è possibile operare ad entrambe le temperature, in quanto è garantito lo smaltimento del calore di reazione, ad opera del refrigerante, ma: il punto E è stabile e, se la temperatura del sistema aumenta da T_E , il calore assorbito dal refrigerante è superiore al calore generato e, quindi, il sistema ritorna alla temperatura T_E : il ritorno è assicurato anche nel caso di abbassamento della temperatura della massa di reazione. Ma, operando alla temperatura T_F , si opera in condizioni instabili: se la temperatura della massa di reazione diminuisce, si torna a T_E , in quanto la rimozione del calore è efficace. Ma se la massa di reazione supera la T_F , non è più garantita la rimozione del calore e il sistema va in *runaway*.

Se la velocità di produzione del calore (curva 4) è maggiore della velocità di smaltimento del calore

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{prod} > \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{sm}$$

si da luogo ad un ACCUMULO DI CALORE che può portare la massa di reazione nelle condizioni di inizio della reazione fuggitiva.

La retta n. 2 è tangente alla curva n.4: in questo punto, la velocità di produzione del calore è pari alla velocità di rimozione del calore: la temperatura in questo punto è detta “temperatura di non ritorno”, T_{NR} . Mentre il punto di intersezione della retta n.2 con l’asse delle ascisse determina la SADT, la temperatura di inizio della reazione autocatalitica di decomposizione della massa di reazione. T_{NR} e SADT si determinano attraverso test calorimetrici.

3.4 Risultati dello studio

1. All’interno di una cella è presente il triangolo del fuoco:

By using C80 micro calorimeter, the thermal behavior studies on the materials show that the flammable electrolyte, oxygen generated by charged cathode and anode decomposition, and exothermic reaction heats form the combustion triangle together.

The $Li_{0.5}CoO_2$ positive electrode and $Li_{0.86}C_6$ negative electrode decompose with the temperature rising up, at $170^\circ C$ and $74^\circ C$ respectively. The reaction oxygen products and large amount of exothermic heat are contributed to the combustion triangle.

2. Gli studi effettuati sui materiali hanno mostrato che la T_{NR} calcolata è pari a circa $75^\circ C$ e che la SADT è di $66,5^\circ C$. Per batterie più grandi sia la SADT che la TNR dovrebbero essere più basse.

The charged lithium ion battery materials are reactive substance with high activity. Based on Semenov theory, the lithium ion battery materials will undergo the thermal runaway process at elevated temperature, and the SADT is $66.5^\circ C$, and no return temperature TNR is $75^\circ C$ for the battery



3. L’incendio e l’esplosione di batterie Lito-ione è la conseguenza di una sequenza di eventi (Domino chain) e che la sicurezza può essere garantita attraverso sistemi che interrompano tale catena. Come ad esempio una **valvola di sicurezza (dispositivo di venting)**.

4. E’ necessario indagare tali fenomeni per sistemi di accumulo grandi.

3.4.1 Test effettuati sui materiali e triangolo del fuoco

Il combustibile principale è l’elettrolita, costituito da solventi organici e dal sale litiato $LiPF_6$ che è instabile già a $60-85^\circ C$ e che costituisce un mediatore della decomposizione dei solventi.

The main fuel in lithium ion battery is electrolyte, which is a solution consists of organic solvent and inorganic salt. The most common solvents used in lithium ion batteries are the ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), and diethyl carbonate (DEC), and combinations thereof.

*Lithium hexafluorophosphate ($LiPF_6$) is by far the most widely used electrolyte salt in lithium ion batteries. However, **their thermal stability is poor even at moderately elevated temperatures of. The salt is believed to play the role of a mediator in the solution’s decomposition.***

Such flammable materials are the fuels and easy ignited in air, once the batteries is blasted to fragment, then, there has the danger of fire under the effect of explosion energy.

The lithium ion battery is a closed system and was separated from air, so in normal using there is no explosion or fire dangerous, but the abusing of lithium ion battery will generate the danger of thermal runaway.

3.4.1.1 Catodo

Il catodo carico è instabile, ed è dimostrato dai test microcalorimetrici svolti nelle seguenti condizioni (Figura 12). Esso decompone producendo ossigeno, il **comburente**:

it was studied at **elevated temperature**, and Fig. 2 shows the thermal behavior of $Li_{0.5}CoO_2$ in argon atmosphere. The battery was charged to 4.2 V, and then **the delithiated $LiCoO_2$, i.e., $Li_{0.5}CoO_2$** , was taken from the battery, and rinsed with DMC twice. The heat flow curve shows stable thermal behavior before $170^\circ C$, while **with the addition of electrolyte**, it is less stable, and the onset temperature is $130^\circ C$.

The **generated oxygen** is one of the contributions to combustion triangle...

<p>electrolyte, it is less stable, and the onset temperature is $130^\circ C$. MacNeil [6,7] reported that the delithiated $Li_{0.5}CoO_2$ decomposes over $200^\circ C$ and release O_2 as Eq. 1:</p>
$Li_{0.5}CoO_2 \rightarrow \frac{1}{2} LiCoO_2 + \frac{1}{6} Co_3O_4 + \frac{1}{6} O_2 \quad (1)$
<p>With the presence of solvent at elevated temperature, Co_3O_4 is an intermediate and could decompose to CoO and O_2 as following Eq. 2:</p>
$Co_3O_4 \rightarrow 3CoO + \frac{1}{2} O_2 \quad (2)$
<p>first exothermic process is small and the mechanism needs further research. The second exothermic is thought the solid electrolyte interface (SEI) decomposing process, which is formed by stable layer, e.g., Li_2CO_3, and sub-stable layer, e.g., $(CH_2OCO_2Li)_2$. The decomposition reaction onset temperature is $74^\circ C$, it reached to peak at $84^\circ C$, and the reaction as Eq. 3 [2]:</p>
$(CH_2OCO_2Li)_2 \rightarrow Li_2CO_3 + C_2H_4 + CO_2 + \frac{1}{2} O_2 \quad (3)$

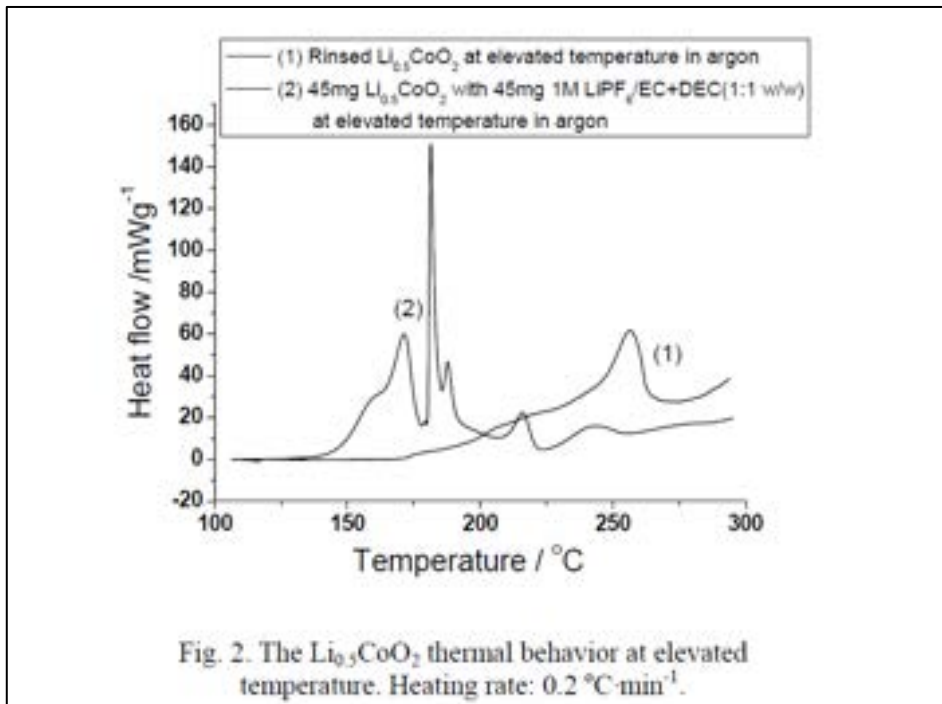


Figura 12

3.4.1.2 Anodo

Anche l'anodo, decomponendo, rilascia ossigeno (Figura 13):

Fig. 3 shows the thermal behavior of **charged negative electrode** at elevated temperature. The heat flow profile shows that there are **four exothermic peaks**, and

- the first exothermic process is small and the mechanism needs further research.

- The second exothermic is thought the solid electrolyte interface (SEI) decomposing process, which is formed by stable layer, e.g., Li_2CO_3 , and sub-stable layer, e.g., $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$. The decomposition reaction onset temperature is 74°C , it reached to peak at 84°C

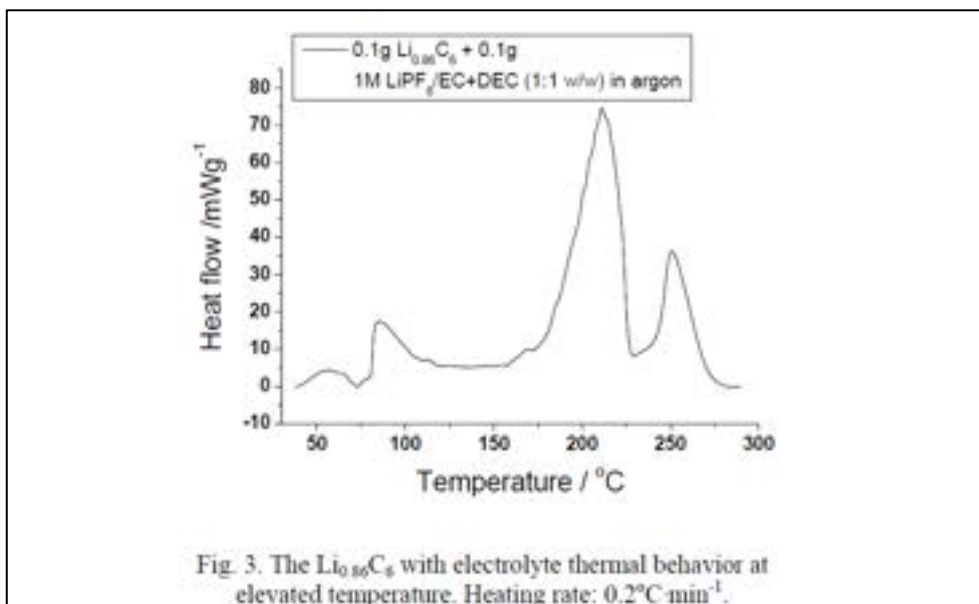


Figura 13

3.4.1.3 Calore sviluppato e dissipato

By integrating the heat flow curves, **the total reactions release 920 J·g⁻¹ and 1,870 J·g⁻¹ heats without/with electrolyte.**

in Fig. 2, respectively, and the Li_{0.86}Co with electrolyte is 470 J·g⁻¹ in Fig. 3.

If heat transfer from the cell materials to the surrounding is neglected, and all the energy effect on the battery, **that is act as the ignition source**, then the battery is undergoing the danger of fire and explosion.

3.4.2 Test effettuati su una batteria disassemblata e passaggio di scala a 25 kg

A charged (4.2 V) 2032 battery was tested by C80 micro calorimeter at elevated temperature.

The charged battery was disassembled, and the total reactive mass of the battery working materials is 178 mg, which consist of: 106 mg 1 M LiPF₆ in EC+DEC (1:1 w/w) electrolyte, 34 mg delithiated Li_{0.5}CoO₂, 35 mg intercalated Li_{0.86}Co, and 2.5 mg separator.

The whole heat flow of the battery reactive materials was shown in Fig. 5. (Figura 14)

By **integrating the elevated heat flow curve** of the battery, the **reaction heats ΔH can be easily calculated as ΔH=1036 J·g⁻¹**. Based on the Arrhenius law, and assuming the reaction order is one, the pre-exponential factor (A) and activation energy (E) can be calculated [9]. The calculated result A=2.41×10¹¹s⁻¹, E=118 kJ·mol⁻¹.

According to the Semenov model, the no return temperature (TNR), and the SADT **of the 25 kg standard package** (the package: wet area S=4812.4 cm², overall heat transfer coefficient U=2.8386 J·m⁻²·K⁻¹·s⁻¹) of the battery mixed materials is calculated, and the **value TNR=75°C, and the SADT=66.5°C**.

The result indicates that if the temperature of lithium ion battery materials is over 66.5°C, the charged battery will undergo self-heating, and if the temperature is exceed 75°C, it will undergo thermal runaway.

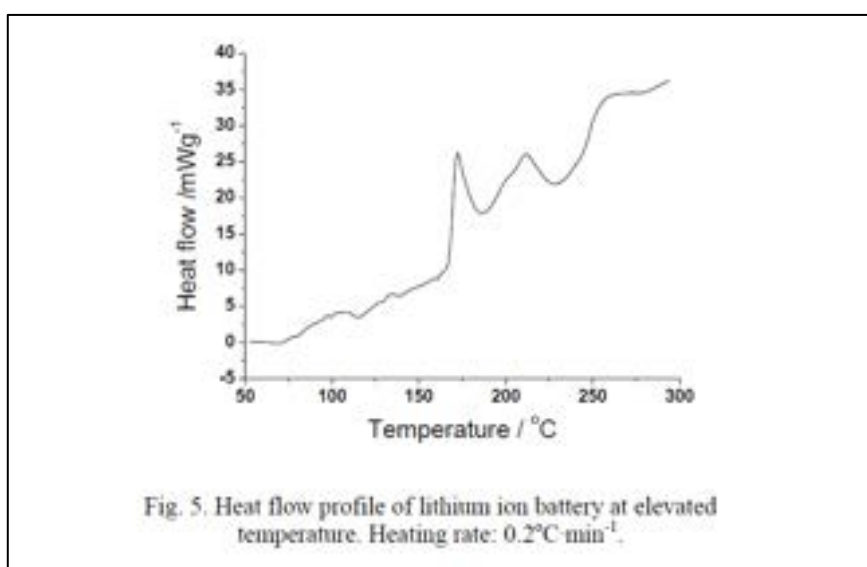


Figura 14

4 Pubblicazione n. 4⁵, 2007

4.1 Obiettivi dello studio

1. Analisi della affidabilità con modello di Weibull e calcolo del Fattore di forma (β) e del Fattore di Scala (η) dai dati sperimentali provenienti da “prove di vita”.
2. Identificazione dei pericoli attraverso l’impiego della analisi FMEA (Failure Modes and Effects Analysis)
3. Studio delle caratteristiche di sicurezza attraverso prove di abuso effettuate secondo lo standard IEC 62133 - (2002): abuso meccanico, abuso termico e abuso elettrico.

4.2 Approccio sperimentale

4.2.1 Determinazione di β e di η

L’affidabilità di una batteria Litio-ione è la grandezza che ne esprime il tempo di funzionamento senza guasti ed è rappresentata dal **MTTF** (*Mean time to failure*). Tale grandezza si può calcolare utilizzando il modello empirico della **distribuzione di Weibull** che consente, tra l’altro, di includere vari modi di guasto.

La distribuzione di Weibull è definita da due parametri:

- Fattore di forma (β): tiene conto del tipo di guasto. In particolare:
 - o $\beta = 0,5$: i dispositivi mostrano difetti di funzionamento iniziali, fatto che può essere correlato a difetti nella costruzione o nei materiali utilizzati per la costruzione;
 - o $\beta = 1$: rappresentano un guasto casuale, ovvero indipendente dal tempo di funzionamento, come nel caso di una scarsa manutenzione;
 - o $\beta = 3$: dispositivi che presentano fenomeni di degradazione iniziale
 - o $\beta = 6$: il guasto è dovuto a fenomeni di degradazione connessi con l’invecchiamento
- Fattore di Scala (η): tiene conto del ciclo di vita del dispositivo ed è pari al tempo durante il quale il 63,2% dei dispositivi si guastano (o muoiono). Il tempo di vita medio (MTTF) di una batteria Litio ione può essere descritto in termini di “numero di cicli di carica e di scarica” necessari per arrivare al guasto.

Il Rateo di guasto (λ), la Funzione di Affidabilità (R), la funzione di distribuzione cumulativa (F) e la densità di probabilità (f) sono descritti dalle seguenti funzioni, nelle quali η e β sono valori positivi:

$$\lambda(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1}, \quad R(t) = 1 - F(t) = e^{-(t/\eta)^\beta},$$
$$F(t) = 1 - e^{-(t/\eta)^\beta}, \quad f(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t}{\eta}\right)^{\beta-1} e^{-(t/\eta)^\beta}$$

Sono stati effettuati test di vita con cicli di carica e scarica a temperatura ambiente di 23 °C fino alla diminuzione della capacità all’ 80% di quella iniziale.

Le prove di abuso, effettuate secondo lo standard IEC 62133 - (2002), hanno consentito di evidenziare le modalità di guasto.

⁵ Seung-Wook Eom, Min-Kyu Kim e altri, “Life prediction and reliability assessment of lithium secondary batteries”, (Short communication), Journal of Power Sources 174 (2007) 954–958.

4.3 Materiali e tecniche sperimentali

Le prove sono state effettuate su batterie Litio-ione *soft pouch* con tensione nominale di 3.7V e capacità di 1000 mAh. Dispositivi di sicurezza esterni eliminati (tipo BMS). Composizione chimica non fornita.

Le prove sono state effettuate con ciclatore MACCOR(series 2000, USA) e il SW ad esso collegato. Monitoraggio in continuo di V e i.

Le prove vita sono state condotte su 12 campioni e l'analisi della distribuzione di vita è stato impiegato il SW MINITAB 13.1.

Nella Tabella seguente (Tabella 10) sono presentate le condizioni e i risultati delle prove.

4.4 Risultati dello studio

4.4.1 Prove vita

Le Prove Vita sono state eseguite secondo le norme tecniche **RS C 0017⁶** e **IEC 61960⁷**.

Il tempo di vita va da 637 a 1520 cicli. MTTF è di 1024 cicli.

Sulla base di questi dati sono state applicati 4 modelli di distribuzione: Weibull, esponenziale, Normale e Logistica. Usando la correzione di Anderson-Darling è stato verificato che la distribuzione di Weibull è il modello più appropriato.

Sono stati calcolati β (3,55) e η (1138).

4.4.2 Prove di abuso

4.4.2.1 Overcharge

Grazie al buon bilanciamento tra calore prodotto e smaltimento.

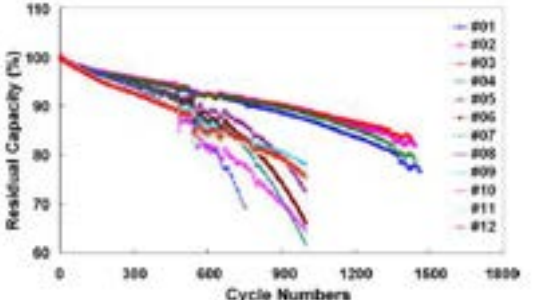
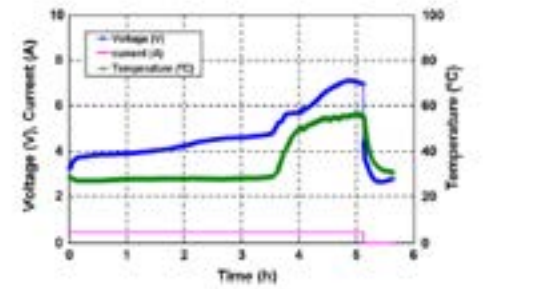
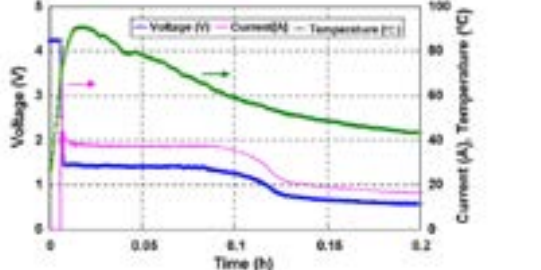
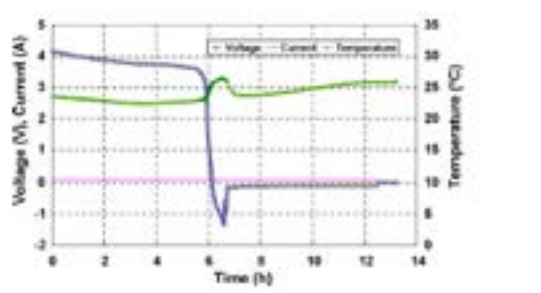
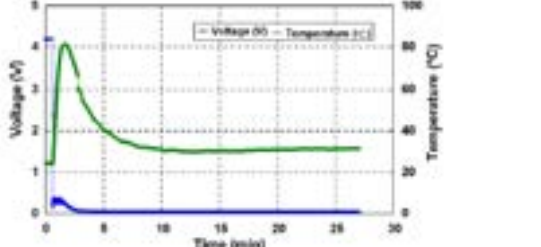

Charge current is closely related to increasing of cell temperature. The higher charging current applied to the test cell, the more accelerated increasing of cell temperature. During the charge, cell voltage and cell temperature was not increased abruptly.

Tested cells have a good balance between the heat generation and dissipation. As a result, any indication to identify smoke, explosion or fire was not found.

⁶ Korean Agency for Technology and Standards, RS C 0017, 2001

⁷ International Electrotechnical Commission, IEC 61960, 2003

Tabella 10

Tipo di test	Condizioni di test	
Prove vita	carica alla corrente $0,5 I_t$ A fino a 4,2 V carica a 4,2V fino a che la corrente raggiungeva 0,1 I _t A scarica a $0,5 I_t$ A fino a 2,7V termine del ciclo: 0,80 C	
Sovra-carica (Overcharge)	$SOC_{iniziale} = 0\%$ $i_{charge} = 0,5 I_t$ A $SOC_{finale} = 250\%$	
Corto circuito	$SOC = 100\%$ Resistenza esterna < 50 mΩ $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 1$ ora (tempo necessario per riportare la superficie della batteria a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ al di sopra della temperatura ambiente di $23\text{ }^{\circ}\text{C}$)	
Sotto scarica (Over discharge)	$SOC = 100\%$ $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ $I = 0,1 I_t$ A $T = 12,5$ h	
Nail penetration	$SOC = 100\%$ nail velocity < 1 cms-1 nail diameter = 5mm posizione: al centro degli elettrodi modalità di penetrazione: perpendicolare ai piani degli elettrodi profondità penetrazione: "test cell was penetrated thoroughly by nail"	
Esposizione a calore	Esposizione a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 30 minuti	

4.4.2.2 Corto circuito

Grazie alla buona progettazione la batteria ha resistito al corto circuito.

...the results of short circuit test during the initial 0.2 h. Voltage of battery was falling down as soon as battery was short circuited. And 'short circuit current' was increased to about 65A abruptly. However, in spite of flow of high current, temperature of battery was increased no more than 90 °C. Based on these results, we found satisfaction in design of battery.

4.4.2.3 Sottoscarica

After normal discharge copper current collector of anode starts dissolve electrochemically, and deposited on the cathode. So open-circuit-voltage of batteries becomes 0V. But any dangerous incident was not occurred.

4.4.2.4 Nail penetration test

*Soon after the test, cell is pierced by the nail, temperature of test cell increased to 82 °C caused by internal short of battery as shown However although rapid increasing of temperature, **the battery did not have smoke.***

4.4.2.5 Esposizione a calore

Il modo di guasto corrispondente è esplosione a seguito di cortocircuito interno, provocato dalla fusione del separatore che porta al contatto tra anodo e catodo.

Gli autori hanno osservato che la temperatura di fusione del polietilene è pari a circa 125 °C, mentre per il polipropilene è di circa 155 °C. Nel caso in studio il separatore era di polietilene, di conseguenza, è stata adottata la temperatura di prova di 130 °C, alla quale la batteria è stata esposta per 30 minuti.

Le batterie si sono gonfiate e i contenitori non si sono aperti.

5 Pubblicazione n. 5⁸, 2012

In questo lavoro è stato presentato l'applicazione di tecniche di *Fire Calorimetry* mediante "Fire Propagation Apparatus" (ASTM E2058, NFPA 287). E' stata determinata l'HRR di batterie LiMnO prive di BMS e del peso di 92 g e sono stati caratterizzati i fumi di combustione. Quindi, non tratta della identificazione delle reazioni chimiche indesiderate, ma si interessa alla quantificazione degli effetti di un incendio provocato dalle batterie stesse (Scenario: incendio generato da abuso. No partecipazione a fuoco, ma "produzione" del fuoco).

5.1 Obiettivi dello studio

Il lavoro nasce nel seguente contesto internazionale:

Broader context

Safety and safety management could remain for some time the hurdles to overcome before a sustainable development of lithium type electric storage systems is seen worldwide. Therefore, numerous initiatives have been launched by various organizations in the EU (CENELEC, UN Sub-Committee of experts on TDG in Geneva, Recharge,.), and overseas (SAE, NFPA, ISO,.), to learn more on technical aspects of safety issues and to improve—through testing and modelling—the resistance of such batteries to abuse conditions.

However, fire, as rare an event it may become, remains a possibility. Therefore the consequences of fire scenarios involving lithium batteries need to be fully appraised for fire safety engineering purposes. This work is one of the earlier contributions in that direction, relying on the use of the so-called "Fire propagation apparatus", internationally recognized as one of the most outstanding pieces of test equipment ever made available to fire scientists to produce scientifically sound data that can be extrapolated and in turn serve risk analysis in various contexts. Basic data allowing pertinent estimates of thermal and chemical threats following a burning Li-ion cell of the "pouch type" have been achieved and are discussed in a way that allows further evaluations regarding fire safety issues on the full value chain of electric energy storage.

Nonostante siano state sviluppate molte norme tecniche per la certificazione della resistenza ad abuso ed una conseguente classificazione (Figura 15), queste non appaiono sufficienti a garantire la sicurezza di questi dispositivi e di prevenire i danni connessi ad esplosione, incendio, ed esposizione a sostanze pericolose:

Currently, tests are proposed to characterize the safety performance of the cell constituents of the batteries and appraise their safety levels in abuse conditions.

*They are determined from technical guidance documents and emerging standards are often under a revision process (UL,12 ANSI, SEA, ISO and IEC, UN Manual of tests and criteria, .). A recent compilation of these tests was recently proposed by Doughty (13). These tests can be classified into electrical (overcharge, internal short circuit, external short circuit, overdischarge), mechanical (shock, nail penetration, crush,.), or environmental (thermal cycling,.) **but hardly ever take account of fire conditions either resulting from a thermal runaway process or induced by external environment.** In particular, a **fire event resulting from those abuse tests** is considered as severe (rated as level 5 to 6) according to hazards rating*

⁸ P. Ribiere, S. Grugeon e altri, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5271. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2012/ee/c1ee02218k>

schemes (level rating from 0 to 7) developed by various organisations (Table 1). **However, severity may or may not be critical according to potential adverse effects of such a fire event in a given context, and this consideration has received so far little attention.**

Table 1 Toxicity threat and overall battery hazard rating according to various approaches (adapted from ref. 32)

Overall hazard level	EUCAR description	SAE J2464 description	IEC description	Toxicity issue
0	No effect	No effect	No effect	
1	Passive protection activated	Passive protection activated	Deformation	
2	Defect/damage	Defect/damage	Venting	Yes
3	Leakage ($\Delta m_{\text{mass}} < 50\%$)	Minor leakage/venting	Leakage	Yes
4	Venting ($\Delta m_{\text{mass}} \geq 50\%$)	Major leakage/venting	Leakage	Yes
5	Fire or flame	Rupture	Rupture	Yes
6	Rupture	Fire or flame	Fire	Yes
7	Explosion	Explosion	Explosion	Yes

Figura 15. Hazard Rating ed eventuale validazione di emissioni tossiche nei test di resistenza ad abuso sviluppati da tre enti normatori⁹

5.2 Approccio sperimentale

La cella è stata pesata, testata per verificarne le specifiche e, infine aperta e i suoi componenti pesati in maniera quantitativa. Sono state ottenute così le informazioni generalmente raccolte nelle Specifiche Tecniche di una cella commerciale e quelle presenti nella Scheda di Sicurezza, laddove esistente e reperibile. Dopo un pre-test sono state eseguite le prove nel calorimetro di Tewarson con determinazione di HRR e caratterizzazione della composizione chimica dei gas provenienti dalla combustione.

Le prove sono state eseguite sulla batteria intera e sono riepilogate nella tabella seguente (Tabella 11).

Tabella 11

STRUMENTAZIONE	TEST O MISURE ESEGUITE	MARCA O TIPOLOGIA DELLO STRUMENTO
Concrete test chamber	- Test preliminare di esposizione a incendio da pozza di etanolo	
Calorimetro di Tewarson accoppiato con sistema di analisi dei gas evoluti	- Heat Release Rate - Products release Rate - EGA Analysis	
Spettrografo IR a Trasformata di Fourier	Analisi dei gas tossici: NO _x , SO _x , HCN; Analisi di CO e CO ₂ , HX, HCN, Nx, Sx e Aldeidi	FTIR: Spettrometro Nicolet 6700 con cella da 200 mL
Analizzatore paramagnetico	Ossigeno	
Detector a Ionizzazione di Fiamma	Idrocarburi totali (THC)	
Glove box in presenza di Argon	- Disassemblaggio batteria - Misure dei componenti (peso, spessori, lunghezze) - Preparazione campioni per analisi successive	
Diffrazione a raggi X	Composizione Catodo	Bruker D8 with a PSD detector Cu Ka
ESI-HRMS e GC/MS	Composizione elettrolita	
Ciclatore	Cicli di carica e scarica a C/10	Sistema VMP (Biologic, Claix, France) equipaggiato con un amplificatore

⁹ B. Barnett, Proceedings of Battery Safety 2010, Boston (USA), 2010, p. 24.

5.3 Materiali e tecniche sperimentali

5.3.1 Composizione della batteria

Sono state utilizzate batterie commerciali a bustina da 2,9 Ah (11Wh) del peso di 95 g. Catodo: LiMn_2O_4 . Elettrolita: EC:DEC:DMC con LiPF₆.

Al fine di interpretare i dati provenienti dai test di combustione è stata determinata la distribuzione di massa della batteria in studio (Figura 16). In Figura 17 sono specificate le dimensioni delle singole parti che costituiscono la cella.

A tal fine sono state effettuate: analisi fisico-chimiche su batteria completamente scarica; stima della composizione utilizzando database industriali.

*This battery was dismantled in an **argon-filled glove box**.*

The length, width, thickness and weight of the electrode and the separator were measured.

*The **electrode materials** composition was determined by X-ray diffractometry. To do so, a fragment of electrode was cut and then examined without washing.*

*The **separator** was **rinsed in acetonitrile to recover the electrolyte** whose composition was analyzed by ElectroSpray Ionisation High Resolution Mass Spectrometry (ESI-HRMS) and GC/MS techniques. [...] The weight of the **electrolyte** was assessed by considering a density of 1.2 and a volume porosity of 50% for the separator and 30% for the electrodes.*

*The conductive **carbon content** was **estimated** as representing **10%** of the calculated electrodes weight and **binder** quantities were estimated at 10 and 5% of the negative and positive electrode mass respectively.*

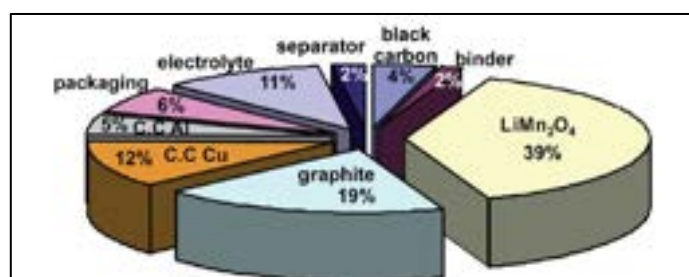


Figura 16. Distribuzione della massa della batteria analizzata. Catodo: LiMn_2O_4 . Peso totale: 95 g

	Cathode	Al current collector	Anode	Cu current collector	Separator
Length/cm	11.9		12.3		12.3
Width/cm	6.5		6.9		6.9
Thickness/cm	2×0.007	0.04	2×0.0065	0.02	0.0031
Number of electrodes	11		12		

Figura 17. Dimensioni delle varie parti della cella LiMnO

5.3.2 Pre-test

Al fine di proteggere il calorimetro di Tewarson da danni provocati dalla tipologia dell'incendio, è stata effettuata una prova per verificare il rischio di esplosione e i relativi effetti.

A tal fine una batteria è stata esposta ad incendio da pozza di etanolo:

was placed at first inside a concrete test chamber to undergo the impact of a pool fire of ethanol. In such conditions, no serious explosion risk was observed and adequate testing procedures were established...

5.3.3 Stato di carica

I test calorimetrici sono stati effettuati in tre diversi stati di carica: 100% SOC, 50% SOC e 0% SOC: ad ogni valore di SOC sono state effettuate prove su tre batterie.

Ogni cella è stata sottoposta, 24 ore prima del test calorimetri (al fine di prevenire la perdita di capacità dovuta allo stoccaggio), ad un ciclo di carica e scarica e poi portata al valore di SOC desiderata (Figura 18):

- 1 Ciclo di carica/scarica effettuato a C/10, tra 2.0 e 4,1 V
- Carica al SOC definito, a C/10

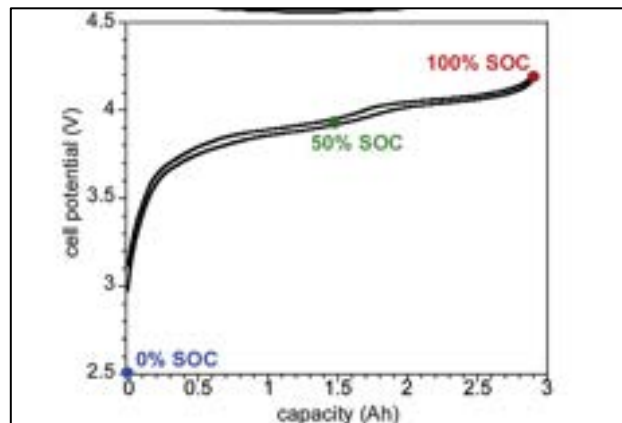


Figura 18. Cicli di carica e scarica

5.3.4 Fire calorimetry con Calorimetro di Tewarson

La *Fire Calorimetry* consente di avere informazioni forse più adeguate alla prevenzione dei rischi di incendio ed esplosione rispetto alle prove di calorimetria convenzionale, quali DSC e ARC, con le quali si ottengono informazioni sui processi termochimici indesiderati.

La *Fire Calorimetry* è un complesso di tecniche di indagine sviluppate e utilizzate nell'ingegneria antincendio (*Fire Engineering*) per valutare l'infiammabilità di polimeri, sostanze chimiche e componenti elettronici ed elettrici. Le prove e le apparecchiature (*Fire Propagation Apparatus*) (Figura 19 e Figura 20) sono standardizzate (Norme ASTM E2058¹⁰ e NFPA 287¹¹) e la FM Global ha sviluppato la prima

¹⁰ Norma ASTM E2058: Standard Test Methods for Measurement of Material Flammability Using a Fire Propagation Apparatus (FPA)

apparecchiatura del genere, il Calorimetro di Tewarson¹². Mentre sulla base delle norme ISO è stato sviluppato il cosiddetto Calorimetro a Cono”(ISO 5660¹³). Queste apparecchiature consentono di caratterizzare il fuoco, ovvero energia di innesco e velocità di produzione del calore (HRR), la perdita di peso di un campione e la misura della quantità e composizione chimica dei gas prodotti dall’incendio. Nel caso in studio, il calorimetro è stato opportunamente equipaggiato per l’analisi chimica dei gas prodotti dalla combustione e delle ceneri, attraverso campionamenti in continuo da camino.

La determinazione dell’HRR con queste tecniche, **non tiene conto della quantità di energia elettrica che,** liberata come effetto Joule, è associata al cortocircuito interno/esterno e allo stato di carica della batteria:

*Apart from usual sources of uncertainties well described in the fire science literature (e.g. ref. 22,30, and 31), the brand new question here is **the importance of energy that may be liberated through erratic electric discharge through external/internal shorts during the experiments (Joule effect), and that cannot indeed be related to O2 consumption.***

Our estimate of the maximum contribution of such a process is about 10% of the overall energy content of a fully charged cell. This calculation confirms that the use of the oxygen consumption technique is reasonably relevant for the estimation of HRR in support of related fire safety engineering objectives.

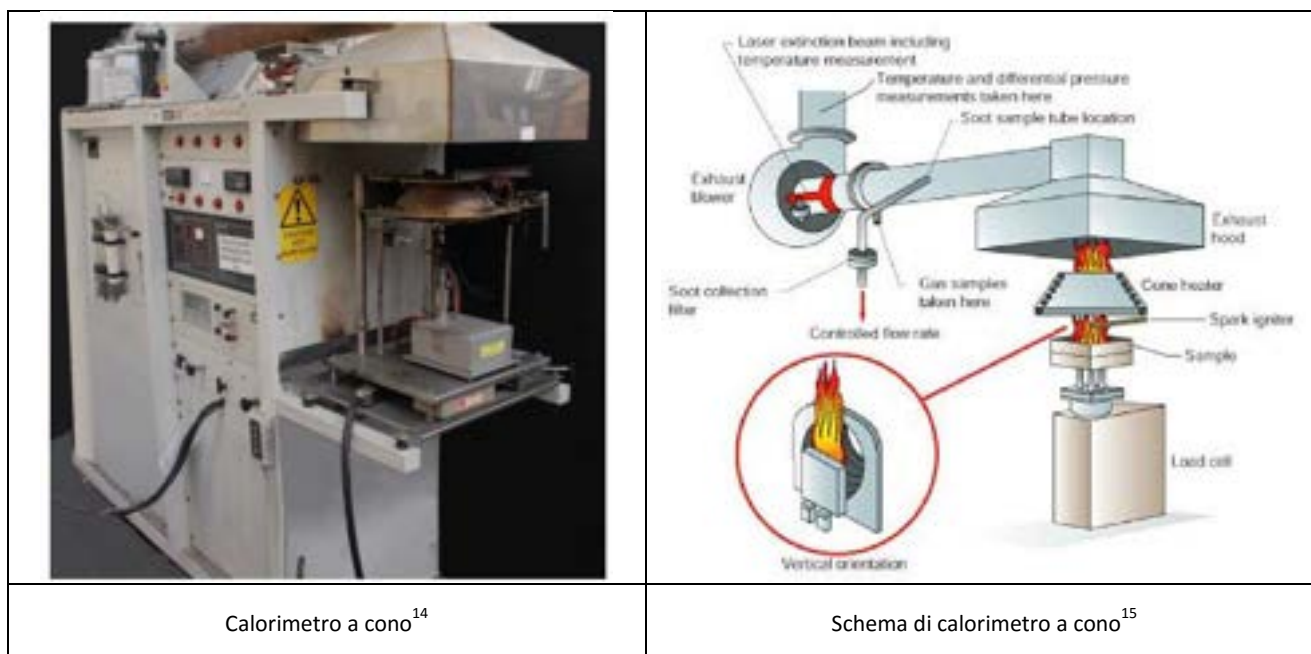


Figura 19. Esempi di Fire Propagation Apparatus : calorimetro a cono

¹¹ Norma NFPA 287-2012: Standard Test Methods for Measurement of Flammability of Materials in Cleanrooms Using a Fire Propagation Apparatus (FPA)

¹² Factory Mutual Research Corporation, Norwood, MA 02062 USA

¹³ Norma ISO 5660-1:2002: Reaction-to-fire tests -- Heat release, smoke production and mass loss rate -- Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method).

¹⁴ https://www.uclan.ac.uk/about_us/facilities/assets/CONE_CALORIMETRY.pdf

¹⁵ <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/cone-calorimeter>

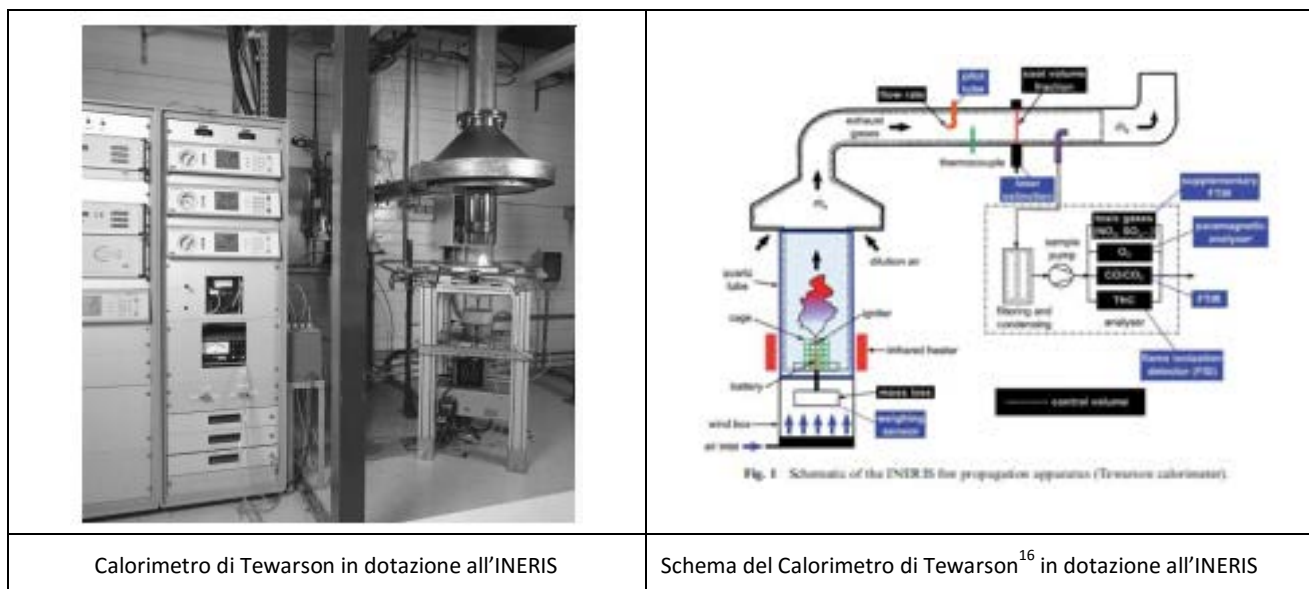


Figura 20. Esempi di Fire Propagation Apparatus: calorimetro di Tewardson

5.3.4.1 Procedura di prova

Si riporta per intero la procedura di prova (in **grassetto**: si evidenziano alcuni punti focali):

The **battery** is placed in a **tailored stainless steel cage** which is laid onto a **sample holder** in the **central axis** of the system. The sample holder and its content are connected to a **weighing sensor** located inside the **wind box**, distributing evenly the **combustion air** (or any other oxidizing stream) in the combustor chamber delimited by a quartz tube.

The oxidizing agent is injected at the bottom of the wind box. From this configuration, a **well delimited area of combustion** is thus created; it allows easy control of the degree of ventilation.

The experiments were carried out under controlled air flow (350 L/min) **simulating outside fire conditions**. An **external heat flux is applied to the combustion chamber** by four **infrared heaters** using tungsten filament quartz lamps inserted in both air-cooled and water-cooled reflectors (irradiance level impacting the sample in the order of 35 kW/m²) placed around the battery (at around 10 cm) [...]

The **resulting flammable gas released from the battery** can be **ignited** thanks to a **pilot-flame** placed at 30 mm above. Such infra-red heaters are desirable as they provide thermal aggression comparable to a fire environment and do not bring any additional fuel source needed to set fire conditions that would otherwise interfere with emissions of gases from the item under testing.

Fire products are totally captured and mixed with dilution ambient air, in the **sampling duct**, where the gas temperature and the product–air mixture flow rate are measured. The **online analysis** of the diluted smoke includes the quantification of O₂ by paramagnetic analyzer, CO and CO₂ by FTIR analyzer, soot using optical measurement and total hydrocarbons by means of flame ionization detector. The **volume fractions of these molecules** will be utilized hereafter as input data to calculate thermodynamic and kinetic magnitudes. Note that these analyses are

¹⁶ RSC 2012

performed after preconditioning the gases by **filtration and dewatering**. A supplementary FTIR Instrument was also implemented to provide data on “standard” toxic gases such as hydrogen halides, HCN, NOx, SOx, and aldehydes.

5.3.4.2 Definizione e determinazione dell’HRR

L’HRR (Heat Release Rate)¹⁷ è una grandezza ampiamente utilizzata nell’Ingegneria Antincendio al fine di caratterizzare le conseguenze di un incendio e, anche, di dimensionare i sistemi di estinzione.

L’HRR è il calore rilasciato dalla combustione di un materiale per unità di tempo per unità di area (unità di peso su unità di volume). Può essere espresso con diverse unità di misura, è indipendente dalla composizione chimica del materiale, ma dipende dallo strumento di misura utilizzato per quantificarlo, ovvero dalle condizioni di test:

$$\left[\frac{1W}{cm^2} \right] = \left[\frac{24cal}{cm^2 \cdot s} \right] = \left[\frac{10kW}{m^2} \right] = \left[\frac{0,88Btu}{ft^2 \cdot s} \right]$$

Per una trattazione più estesa si rimanda al lavoro di Babrauskas & Peacock (1992)¹⁸ e Biteau e altri (2008)¹⁹.

Tra le tecniche per la misura dell’HRR vi sono quelle descritte in questo lavoro e l’applicazione del “Metodo del consumo di ossigeno”. Durante un processo di combustione che è andato a completamento, l’ HRR può essere stimato dalla seguente equazione:

$$\dot{q} = E \left(\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2} \right)$$

nella quale:

- \dot{q} è l’ *heat release rate* (HRR) espresso in kW
- E è l’ *energy released per mass unit of O2 consumed for a given fuel* (kJ/g O2).
- $\dot{m}_{O_2}^0$ velocità di ingresso dell’Ossigeno nella camera di combustione in kg/sec
- \dot{m}_{O_2} velocità di uscita dell’Ossigeno dalla camera di combustione in kg/sec

For a large number of organic solids and liquids or gaseous compounds, this energy appears to be approximately constant (this is known as the Thornton principle). After having checked the values for all possible battery compounds that are able to burn, we took the averaged energy “E” of 13.1 kJ/g of O2.

*In most cases however, combustion in fire conditions is found to be incomplete implying carbon monoxide and soot particles formation. **This leads to an overestimation of the HRR calculated from** (equazione precedente) **that therefore requires the following corrections:***

¹⁷ <http://www.eng-ghm.com/Tesi/Tesi%20191-200.pdf>

¹⁸ V Babrauskas & R. D. Peacock, Fire safety Journal 18, (1992) 255-272.

<http://energy.gov/sites/prod/files/2015/04/f22/Babrauskas%20Heat%20Release%20Rates%202008.pdf>

¹⁹ H. Biteau, T. Steinhaus, C. Schemel, A. Simeoni, G. Marlair, N. Bal and J. L. Torero, “Calculation Methods for the Heat Release Rate of Materials of Unknown Composition”. FIRE SAFETY SCIENCE–PROCEEDINGS OF THE NINTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM, pp. 1165-1176

$$\dot{q} = E \left(\dot{m}_{O_2}^0 - \dot{m}_{O_2} + \Delta \dot{m}_{O_2}(\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2) + (\text{soot} \rightarrow \text{CO}_2) \right) - \dot{q}_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2} - \dot{q}_{\text{soot} \rightarrow \text{CO}_2}$$

dove:

$$\Delta \dot{m}_{O_2}(\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2) + (\text{soot} \rightarrow \text{CO}_2)$$

velocità di consumo dell'ossigeno da parte della combustione del CO e dei fumi

$$\dot{q}_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2}$$

contributo della combustione del CO

$$= \dot{m}_{\text{CO}} E_{\text{CO}}, \text{ con } E_{\text{CO}} = 17,6 \text{ KJ/g O}_2$$

$$\dot{q}_{\text{soot} \rightarrow \text{CO}_2}$$

contributo della combustione dei fumi

$$= \dot{m}_{\text{soot}} E_{\text{soot}} \text{ con } E_{\text{soot}} = 12,62 \text{ KJ/g O}_2$$

5.4 Risultati dello studio

5.4.1 Perdita di massa

La **Perdita in peso** misurata in tutti gli esperimenti era praticamente la stessa ed era **approssimativamente pari alla quantità delle sostanze organiche**.

*Nevertheless, depending on the SOC, the way of losing mass was different revealing **the major role of the accumulated electrochemical energy***

Si osserva infatti, nella Figura 21 che, ciò che varia, è la rapidità del fenomeno:

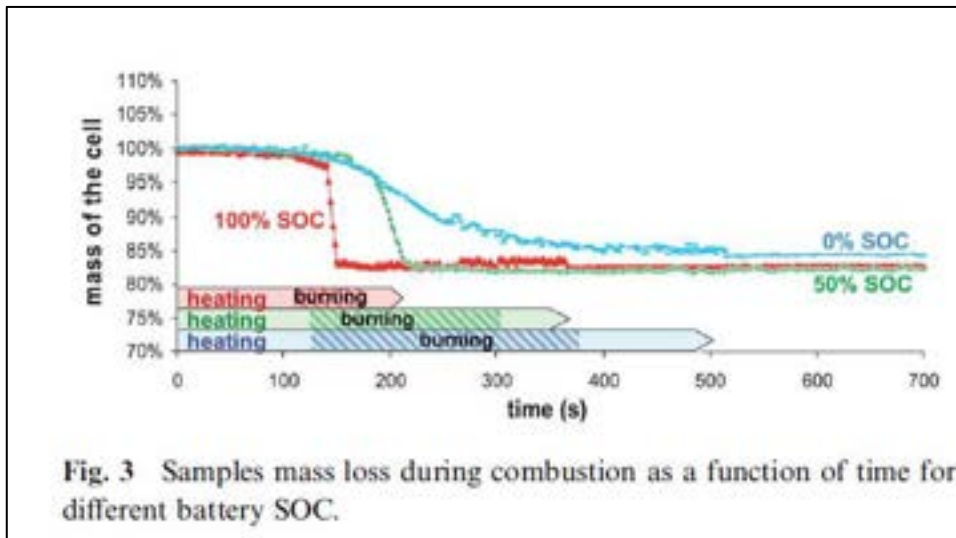


Figura 21

5.4.2 HRR

A seguito del riscaldamento della batteria, mediante la radiazione infrarossa degli elementi riscaldanti, l'energia è rilasciata a seguito di processi diversi che, comunque, portavano al *runaway* dei materiali presenti all'interno delle celle, con produzione di gas che, a seguito dell'innesco, si incendiava.

In the case of the **fully charged batteries**, the energy is rapidly released verging on **explosion**, and the phenomenon suddenness restricts the oxygen consumption leading to incomplete combustion. This can be noticed by the hydrocarbons detection, the **highest carbon monoxide production** and the **lowest heat energy value**.

When the battery is **half-charged**, the **thermal runaway is less important** allowing the **combustion to go nearly to completion**.

For the **fully discharged** case, the burning of the battery is relatively slow (8 minutes) leading to the **complete combustion** condition.

Il valore di HRR, normalizzato alla quantità di energia ed espresso in MW/m² (Figura 22) , è stato confrontato con i valori relativi a Benzina e ad Olio Combustibile, mostrandosi confrontabile (Figura 23). Il contributo della combustione dell'elettrolita al calore liberato durante la combustione è pari al 50% del calore totale. E per più di un terzo è determinato dal separatore (Figura 24).

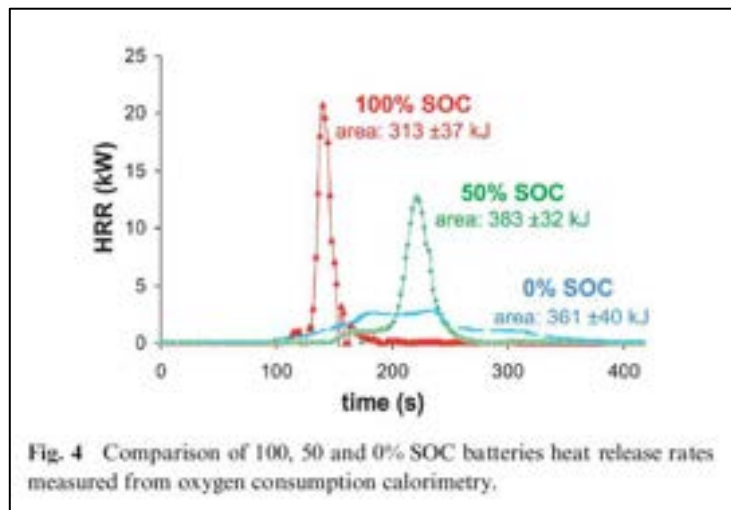


Figura 22.

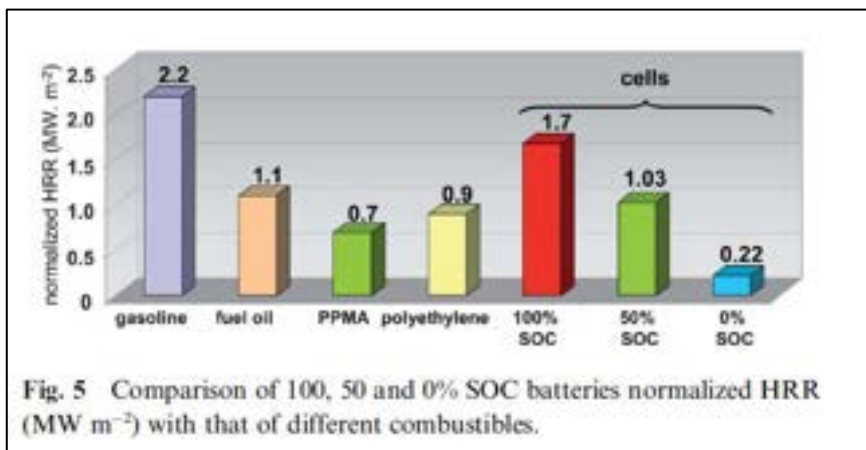


Figura 23

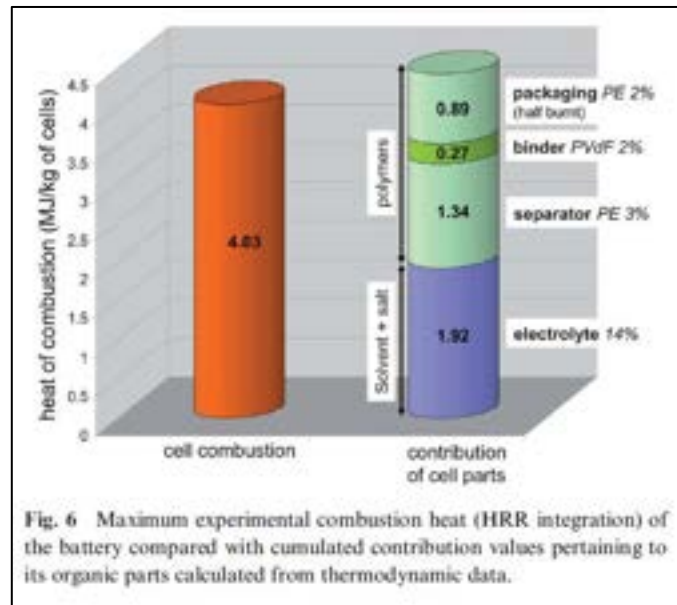


Figura 24

5.4.3 Composizione chimica dei fumi di combustione e valutazione di tossicità

Si riporta graficamente, per ogni specie chimica gassosa misurata, l'andamento della quantità in funzione del tempo, per ciascun valore di SOC (Figura 25 e Figura 26).

Ai fini della valutazione della tossicità, sono stati utilizzati due diversi VALORE LIMITE, lo IET (*Irreversible Effects Threshold*) e il FLET (*First Lethal Effects Threshold*), impiegati dalle norme giuridiche francesi nella regolamentazione relativa all'igiene industriale. In Tabella 13 sono riportati i valori di energia di batterie Litio ione che, in una stanza di 50 m³ e per un incendio della durata di un'ora, porta alla produzione dei gas elencati in quantità tale da raggiungere i valori limite di tossicità IET e FLET: la combustione totale di una batteria Litio-ione da 110 Wh in un ambiente chiuso di 50 m³ porta alla formazione di HF in quantità (concentrazione) tale da raggiungere l' *Irreversible Effects Threshold*.

Tabella 12.

(Wh)	HF	CO	NO	SO ₂	HCl
IET	60	290	280	530	1320
FLET	110	1140	2080	4710	7880

Quantification of O₂, CO and CO₂ gases allowed estimation of the cell combustion heat either by O₂ consumption or by CO and CO₂ releases. The maximum value (4 MJ/kg of the tested pouch 2.9 Ah batteries) was found to be close to the one calculated from thermodynamic data (combustion and formation heat of the organics). This quite good correlation brings to light that a battery heat of combustion can be estimated through simple addition of the contributions of all polymers and electrolyte combustion heats. Note that for the tested pouch cells, at least 50% of the combustion heat originates from polymers.

From the online analysis, significant concentrations of toxic gases are detected as HF, CO, NO, SO₂ and HCl. The production of these gases also depends on the cell SOC; carbon oxides and nitrogen oxide are the direct products of combustion and their kinetics follow the HRR profile.

SO₂ is probably the reaction product of sulfur-based additive added into the electrolyte and its formation requires high heat that the fully charged battery is only able to release.

The yield of HCl remains low and seems to have no SOC dependence. In contrast, HF results indicate a SOC dependence and the maximum concentration is achieved with the fully discharged battery. **The results stress the problem of fluorine-based compounds from a safety point of view and more precisely in the case of EV and HEV large-scale application.**

Despite the fact that experiments were conducted under high air flow and with high heat flux applied to the battery, it seems that future works have to be focussed on the **replacement of LiPF₆ by a less fluorine-containing salt** and by the **removal of fluorine in the binder.**

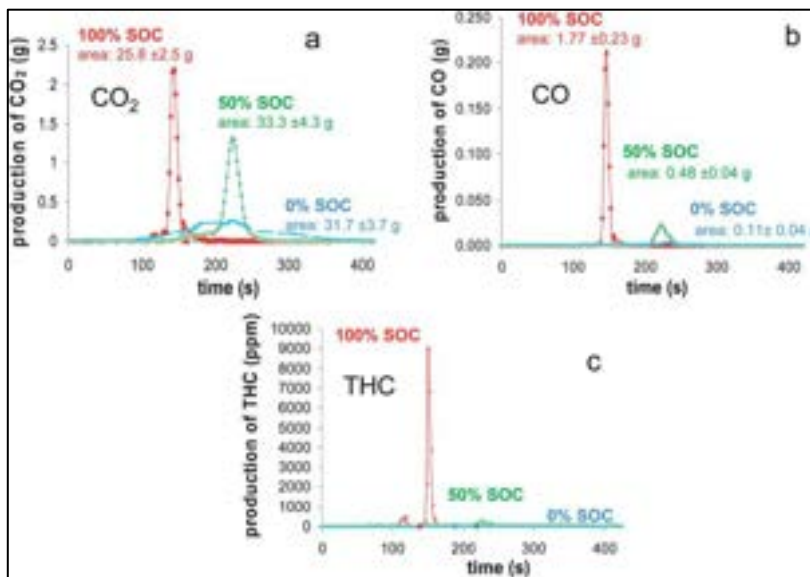


Figura 25

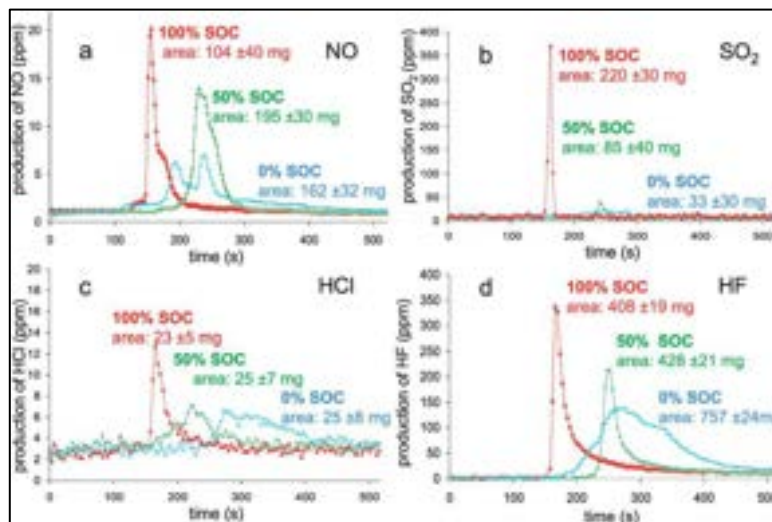


Figura 26

6 Pubblicazione n. 6²⁰, 2014

6.1 Obiettivi dello studio

Investigare la stabilità termica di tre tipi diversi di batterie commerciali utilizzate nell'elettronica di consumo del tipo LCO/NMC, NMC, LFP, con tecniche di calorimetria adiabatica. E la sicurezza delle batterie Litio-ione è stata correlata a: composizione chimica, dimensioni, stato di carica, progettazione e qualità dei materiali.

Particolare attenzione è stata data a:

- 1) *the dynamics of the thermal responses of the cells,*
- 2) *the maximum temperatures reached,*
- 3) *the amount of gases produced*
- 4) *the production rates of the gases.*

Le batterie sono state sottoposte a profili di surriscaldamento (*Overheating*) in condizioni controllate, in un reattore isolato (appositamente progettato dal gruppo di ricerca) che consente di lavorare in condizioni adiabatiche. La massima temperatura raggiunta a seguito delle reazioni di *runaway* è stata misurata pari a 850 °C.

Particolarmente interessanti sono le indicazioni progettuali suggerite dagli autori, per prevenire possibili danni ai consumatori, derivanti da fenomeni di *runaway*:

- a) aumentare la resistenza al calore e la capacità termica dei materiali
- b) minimizzare la propagazione di calore agli elementi vicini a materiali infiammabili presenti nelle vicinanze (evitare effetti domino)
- c) minimizzare la probabilità di innesco dei gas eventualmente rilasciati. Ad esempi effettuare la separazione meccanica dei componenti elettrici dai punti di rilascio, ovvero dai dispositivi di *venting* (che, ad esempio, nelle celle *soft pouch*, si trova tra i due terminali: affermazione da noi non verificata sperimentalmente).

6.2 Approccio sperimentale

E' basato sullo sviluppo di un nuovo dispositivo di prova, molto simile ad un calorimetro di reazione²¹, e, dunque sulla progettazione e realizzazione del dispositivo e di tutti gli strumenti di controllo misura ad esso interfacciato. In Tabella 14 sono riassunte le tecniche di test.

Si è proceduto a selezionare le celle, ad effettuare lo studio della loro composizione chimica su celle disassemblate, la caratterizzazione elettrica di ciascuna delle tre specie e, quindi sono state effettuate prove di *runaway* con caratterizzazione dei gas evoluti. Infine, sono stati proposti i meccanismi di produzione dei gas a seguito del *runaway*.

²⁰ A. W. Golubkov, D. Fuchs e altri, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", RSC Adv., 2014, 4, 3633. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/ra/c3ra45748f>

²¹ http://www.promedianet.it/pdf_articoli/LAB_03_034_039.pdf

Tabella 13.

STRUMENTAZIONE	TEST O MISURE ESEGUITE	MARCA O TIPOLOGIA DELLO STRUMENTO
Reattore per batterie 18650, utilizzato sotto cappa chimica	Studio della reazione di runaway in condizioni adiabatiche	Reattore appositamente progettato dal gruppo di ricerca
FIB (Focused Ion Beam)	Taglio della cella per determinazione composizione chimica	
Scanning-electron microscope with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX)	Caratterizzazione materiale catodico	SEM/EDX: Zeiss Ultra55 & EDAX Pegasus EDX
ICP-OES		ICP-OES, Cirus Vision EOP, Spectro, Germany
GC-MS	Composizione chimica elettrolita	C-MS: Agilent 7890 & MS 5975MSD with the ChemStation SW and the NIST spectrum library
Ciclatore multicanale per celle singole	Caratterizzazione elettrica e carica alla tensione di cut-off	BaSyTec CTS cell test system
Campionamento	Analisi chimica dei gas evoluti: GC calibrato per H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ e C ₂ H ₆ . HF non misurato	GC, Agilent Technologies 3000 Micro GC, two columns, Mol Sieve and PLOTU
GC con TCD		

6.3 Materiali e tecniche

6.3.1 Materiali

Batterie del tipo 18650, con tre tipologie di catodo: LFP, NMC e LCO/NMC. Diversa geometria, e diversa composizione chimica.

In particolare:

The LCO/NMC cell had a blended cathode with two types of electrochemically active particles LiCoO₂ and Li(Ni_{0.50}Mn_{0.25}Co_{0.25})O₂. The ratio of LCO and NMC layered oxide particles was estimated by comparing the SEM-EDX and ICP-OES results. The resulting ratio of LCO and NMC was LCO : NMC = (66 : 34) with 5% uncertainty. The cells with LCO/NMC blended cathodes are a compromise to achieve high rate capability of LCO material and to maintain acceptable safety and high capacity of the NMC material. The average voltage of this cell was 3.8 V.

The NMC cell had a Li(Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.10})O₂ layered oxide cathode. The properties of the NMC mixed oxide cathodes depended on the ratios of nickel, manganese and cobalt material. In general, NMC cells have an average voltage of 3.8 V and high specific capacity.

*The LFP cell had a LiFePO₄ cathode with olivine structure. This cathode type is known for featuring good safety characteristics. Commercial LiFePO₄ cathode material for high power Li-ion batteries consists of **carbon-coated LiFePO₄ nano-scale particles**.[...]Commercially available LFP cells have a lower operating voltage (3.3 V) than cells with LCO and NMC cathodes.*

The active anode materials consisted only of carbonaceous material for all cells, as verified by SEM/EDX. The exact types of graphite materials could not be identified.

6.3.1.1 Composizione chimica delle batterie e analisi morfologica

Numerose celle sono state **disassemblate** nelle seguenti modalità:

- scarica a 2.0 V
- rimozione del contenitore senza causare corto-circuito

Si è quindi proceduto come alla analisi chimica dei materiali e alla determinazione della distribuzione di massa dei componenti. In Tabella 15 sono riepilogati gli stadi di indagine e nella Figura 27, la distribuzione di massa e le specifiche tecniche delle batterie studiate dagli autori.

Tabella 14

ANALITI	PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	TEST
Analisi chimica dell'elettrolita	Immersione in beuta contenente CH ₂ Cl ₂ subito dopo l'estrazione dal contenitore della cella.	Analisi della soluzione con GC-MS
Analisi chimica fase solida	Separazione dei "fogli" di anodo, catodo e separatore; Essiccazione sotto cappa chimica, per evaporazione fase liquida	Composizione ponderale atomica del catodo: digestione in forno a microonde e analisi ICP-OES; Catodo e anodo: SEM-EDX
Distribuzione di massa e analisi morfologica	<i>Positive and negative electrode samples were extracted from the jelly roll.</i> <i>The samples were rinsed with diethyl carbonate (DEC) and then dried again, in order to remove the remaining electrolyte residues from the active materials.</i>	<i>- The samples were weighed, and the geometries of the electrode foils were recorded, so that the mass split could be calculated.</i> <i>The thickness of the active material layers on the electrode substrates was extracted from SEM images.</i> <i>The thicknesses of the aluminium and copper substrates were calculated from the measured area density.</i> <i>The thickness of the separator foils was measured with a micrometer.</i> <i>The amount of electrolyte was estimated as the mass difference between the initial cell mass and the calculated dry mass for each cell.</i>

Table 1 Overview of the three cells species used in the experiments. All ratios in this table are given as mol ratios. The electrolyte solvents are dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC)

		LCO/NMC	NMC	LFP
Cell mass	g	44.3	43.0	38.8
Capacity	A h	2.6	1.5	1.1
Minimum voltage	V	3.0	3.0	2.5
Maximum voltage	V	4.2	4.1	3.5
Electrolyte solvents		DMC : EMC : EC (6 : 2 : 1)	DMC : EMC : EC : PC (7 : 1 : 1 : 1)	DMC : EMC : EC : PC (4 : 2 : 3 : 1)
Cathode material		LiCoO ₂ : Li(Ni _{0.58} Mn _{0.25} Co _{0.17})O ₂ (2 : 1)	Li(Ni _{0.45} Mn _{0.47} Co _{0.08})O ₂	LiFePO ₄
Anode material		Graphite	Graphite	Graphite

Figura 27

6.3.1.1 Caratterizzazione elettrica e carica

La caratterizzazione è avvenuta con il seguente profilo di prova:

1. scarica alla tensione minima da specifica tecnica
2. carica con un profilo *pulse-pause* fino a che la tensione di cella non restava al di sopra della tensione massima di targa, durante la fase di pausa. Impulso di corrente: 100 mA per 30 s. Pausa: 50 s
3. Monitoraggio dell'**OCV** (*open circuit voltage*)

For the NMC cell, the cell manufacturer did not provide the voltage ratings. For safety reasons, 4.1 V was selected as the maximum voltage.

I Profili OCV delle batterie studiate sono presentati in Figura 28.

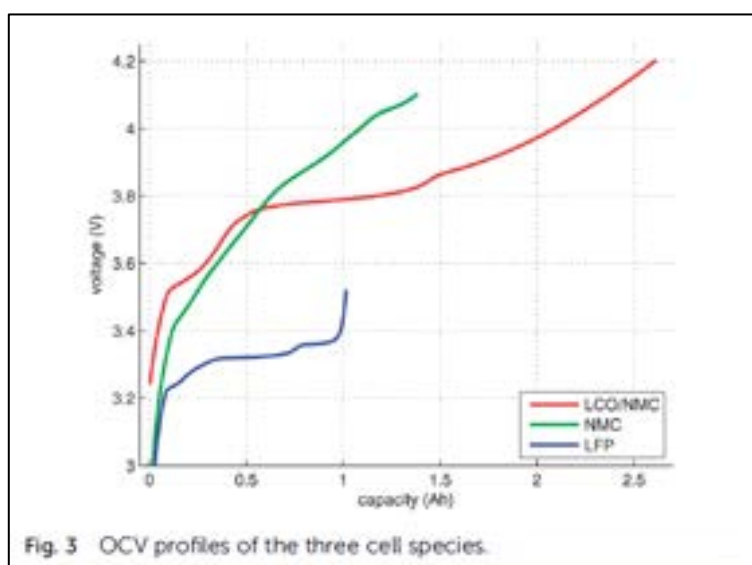


Figura 28. Profilo di carica delle tre diverse tipologie di celle

6.3.2 Prove di runaway: reattore adiabatico customizzato

Il gruppo di ricerca ha progettato e fatto realizzare un dispositivo di prova (Figura 29) il cui principale componente è un reattore riscaldabile equipaggiato con sistemi per il rilevamento della temperatura dei campioni ed il loro riscaldamento, che può ospitare batterie del tipo 18650, ovvero di 18 mm di diametro e 65 mm di lunghezza. Questo reattore consente di effettuare lo studio delle reazioni indesiderate in condizioni adiabatiche:

The main component of the test rig is a heatable reactor with electric feedthroughs for the temperature measurement and the inner sample heating.

The reactor has gas feedthroughs that connect it to an inert gas flask, to a gas sampling station and to a cold trap with an attached vacuum pump. The pressure inside the reactor is recorded by a pressure transmitter.

The whole structure is hosted **inside a fume hood** to prevent any escaping of gases and electrolyte vapours.

A removable sample holder is placed inside the reactor. The sample holder consists of a metal structure, which houses a heating sleeve and the thermocouples. A Li-ion battery with the dimensions 18650 (cylindrical geometry with $d = 18 \text{ mm}$ and $L = 65 \text{ mm}$) can be fitted into the centre of the heating sleeve. The inside wall of the heating sleeve is thermally insulated. The role of the thermal insulation layer is to provide the thermal connection between the heating sleeve and the sample. **Due to the low thermal conductivity of the insulation layer, a thermal runaway reaction can proceed in adiabatic-like conditions.**

Ten thermocouples measure the temperature at different positions inside the reactor: three thermocouples are directly attached to the sample housing, three thermocouples are attached to the heating sleeve and four thermocouples measure the gas temperature inside the reactor.

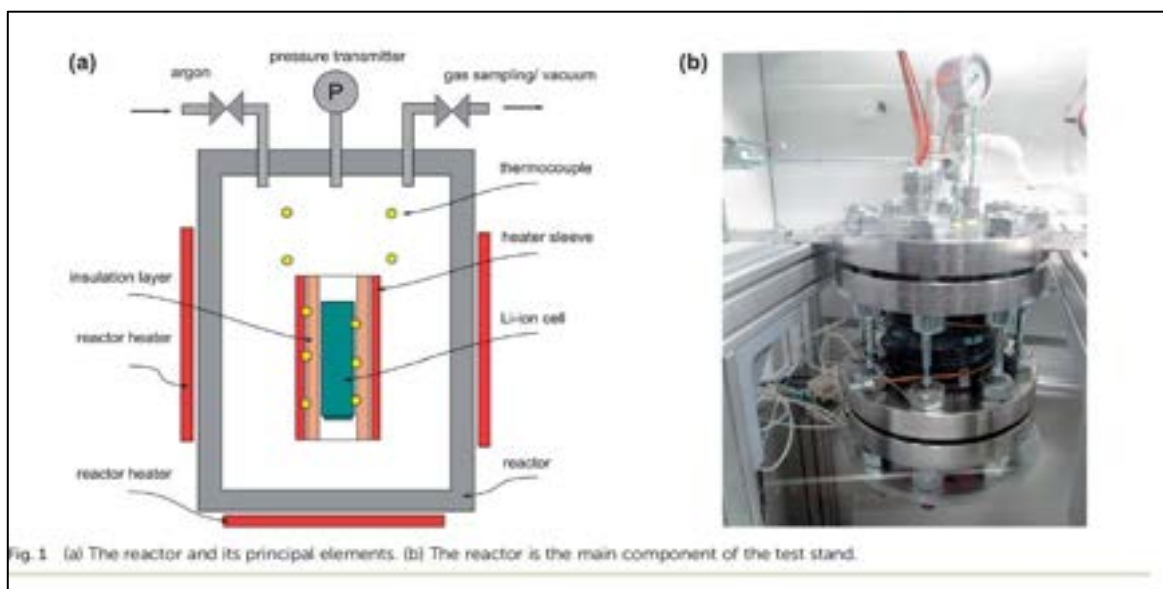


Figura 29. Reattore sviluppato da Golubkov e colleghi.

6.3.2.1 Procedura di prova

Per ogni tipologia di cella, sono stati eseguiti 3 test di runaway. Di seguito si riporta una descrizione generale della procedura adottata. Nel dettaglio, il lavoro presenta la descrizione dei test effettuati sulle batterie NMC.

Initially, the sample battery is CC/CV charged to the respective cut-off voltage. Then, the plastic envelope is removed from the cell and the cell mass and cell voltage are recorded.

*Three thermocouples are welded to the cell housing, and the whole package is inserted into the heating sleeve of the sample holder. The sample holder is placed inside the reactor. The reactor is evacuated and flushed with **argon gas twice**.*

The heaters are set to constant power, and the pressure and temperature signals are recorded. In order to trace fast temperature and pressure changes, each signal is recorded with a high sampling rate of 5000 samples per second.

When a critical temperature is reached, the cell goes into **rapid thermal runaway**: it produces gas and heat. During the thermal runaway, the temperature of the cell increases by several hundred degree Celsius in a few seconds. **After the thermal-runaway event, the cell cools down slowly.**

Gas samples are taken and analysed with the gas chromatograph.

In the next step, the vacuum pump is switched on, and the cooling trap is filled with **liquid nitrogen**. The gas is carefully released through the cooling trap and the vacuum-pump into the fume hood. The reactor and the gas tubes between the reactor and the cooling trap are heated above 130 °C to avoid gas condensation.

By following this procedure, most liquid residue in the reactor is passed from the reactor to the cooling trap. The liquid residue can be easily removed from the cooling trap before the next experiment run.

Ecco le modalità di prova per la cella NMC:

The sample was slowly heated, starting at 25 °C, with a heat-rate of about 2 °C/min.

After reaching 220 °C, the cell went into rapid thermal runaway. The cell temperature rose from 220 °C to 687 °C in a few seconds. When the exothermic reaction ended, the cell cooled down slowly.

La quantità di gas prodotta è calcolata applicando la legge dei gas ideali:

$$n = \frac{pV}{R\theta_{\text{gas}}} - n_0 \quad (1)$$

where p is the recorded pressure in the reactor, $V = 0.0027 \text{ m}^3$ is the reactor volume, R is the gas constant, θ_{gas} is the recorded gas temperature in the reactor (in K), and n_0 is the initial amount of gas in the reactor at the start of the experiment.

I dati raccolti sono rappresentati nella forma tipica delle prove effettuate con metodi ARC, ovvero usando i diagrammi di velocità $\left(\frac{d\theta}{dt} \text{ vs. } \theta\right)$.

Sono stati utilizzati i seguenti parametri:

θ	Temperatura
θ_o	Temperatura di <i>onset</i> : la temperature alla quale la cella comincia a generare calore, a seguito dell'inefficiacia del sistema di raffreddamento
θ_r	Temperatura di inizio della reazione di <i>runaway</i>
θ_m	Temperatura massima raggiunta dalla massa di reazione

Three distinct experiment stages can be seen in the rate diagram for the NMC cell:

(1) Heat-up stage ($\theta < \theta_o$): In the temperature range from room temperature to θ_o at ~ 170 °C, the cell generated no heat. The heater sleeve was the only heat source in this phase. The negative peak at 130 °C is associated with endothermic separator melting. (It is analogous to a negative endothermic peak in a differential scanning calorimetry (DSC) diagram during the phase change of a sample). The temperature θ_o at which a cell starts to generate heat is commonly called the onset temperature of the thermal runaway.

(2) Quasi-exponential heating stage ($\theta_o < \theta < \theta_r$): At temperatures higher than θ_o , the battery became a heat source.

Between 170 °C and 220 °C, the temperature rate increase followed a nearly straight line in the logarithmic plot (Fig. 4d). At 220 °C, a sharp increase in temperature rate marked the end of the quasi-exponential heating stage.

(3) Rapid thermal runaway stage ($\theta_r < \theta < \theta_m$): At 220 °C, θ/dt increased sharply and initiated the rapid thermal runaway. The transition to thermal runaway was accompanied by a venting event. The thermal runaway ended when all reactants had been consumed. At this point, the maximum temperature $\theta_m = 687$ °C was reached.

I risultati ottenuti sono rappresentati in forma grafica in Figura 30.

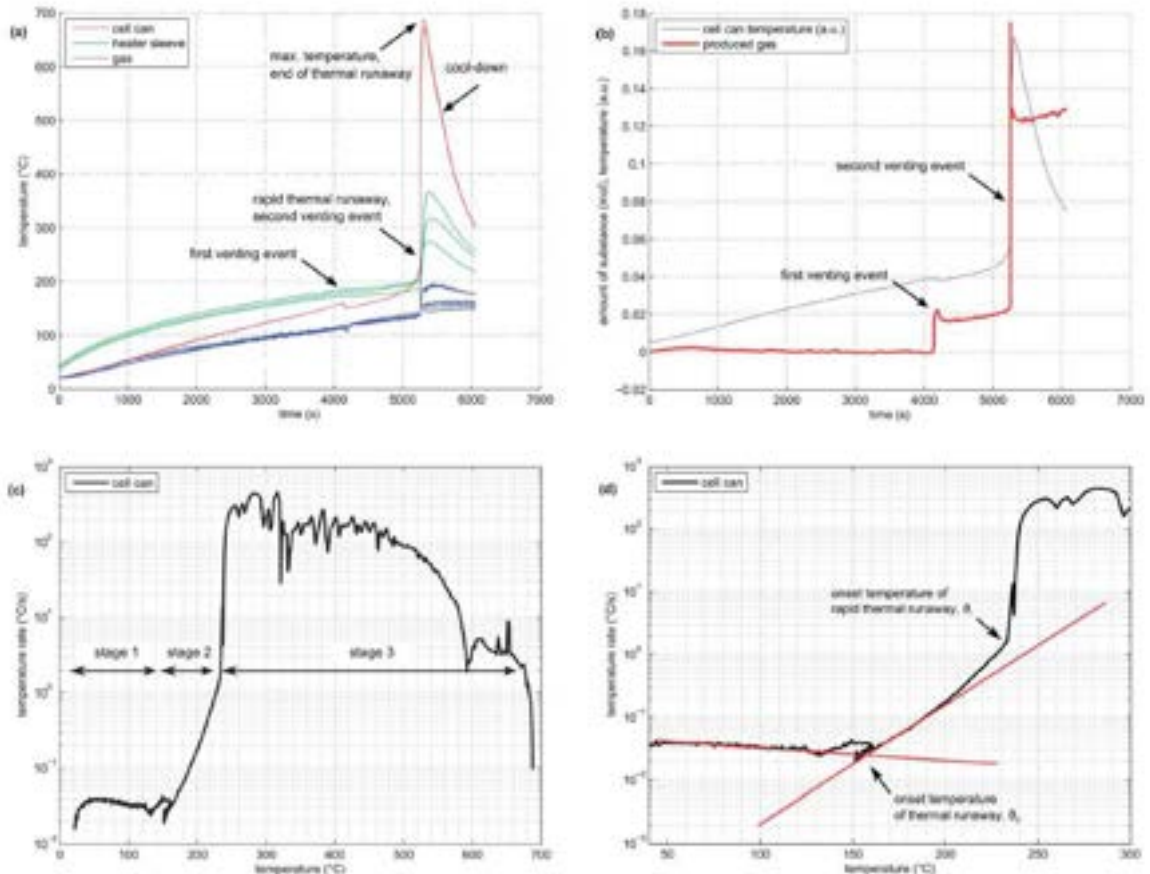


Fig. 4 (a) Temperature versus time plot of all temperature sensors in the pressure vessel. The whole duration of the experiment is shown. (b) Amount of produced gas versus time plot. Cell temperature is shown in arbitrary units. (c) Temperature rate of the cell versus cell temperature. Overview of a whole experiment duration. (d) Temperature rate of the cell versus cell temperature. The straight lines are fitted to the heat-up stage and to the quasi-exponential stage. The intersection of the two lines marks the onset point θ_o of the thermal runaway reaction. A sharp increase in the temperature rate marks the onset of the rapid thermal runaway θ_r .

Figura 30. Runaway della cella NMC

6.4 Risultati dello studio

6.4.1 Test calorimetrici

I risultati sono in Figura 31 si riporta la tabella che riassume i risultati delle prove eseguite sulle singole tipologie di celle alla tensione massima (V_{max}):

		LiCo/NMC	NMC	LFP
θ_o	$^{\circ}\text{C}$	149 ± 2	168 ± 1	195 ± 8
θ_r	$^{\circ}\text{C}$	208 ± 2	223 ± 3	—
θ_m	$^{\circ}\text{C}$	853 ± 24	678 ± 13	404 ± 23
n	mmol	265 ± 44	149 ± 24	50 ± 4
Δt	s	0.8	0.2	30.0

Figura 31

6.4.2 Composizione chimica delle celle e gas evoluti a seguito del Runaway

Si raccolgono tutte insieme le tabelle e le figure che riguardano le caratteristiche delle celle di partenza e le relative composizioni chimiche dei gas evoluti (con riferimento ai soli gas monitorati) a seguito di *runaway* (Tabelle 16 e 17 e Figure 32 e 33).

Tabella 15. Specifiche tecniche delle tre tipologie di celle esaminate

		LCO/NMC	NMC	LFP
Cell mass	g	44.3	43.0	38.8
Capacity	A h	2.6	1.5	1.1
Minimum voltage	V	3.0	3.0	2.5
Maximum voltage	V	4.2	4.1	3.5
Electrolyte solvents		DMC : EMC : EC (6 : 2 : 1)	DMC : EMC : EC : PC (7 : 1 : 1 : 1)	DMC : EMC : EC : PC (4 : 2 : 3 : 1)
Cathode material		LiCoO ₂ : Li(Ni _{0.30} Mn _{0.25} Co _{0.25})O ₂ (2 : 1)	Li(Ni _{0.45} Mn _{0.45} Co _{0.10})O ₂	LiFePO ₄
Anode material		Graphite	Graphite	Graphite

Tabella 16. Distribuzione di massa dei materiali e dimensioni fisiche dei componenti

	LCO/NMC				NMC				LFP			
	m (g)	A (cm ²)	d (μm)	V (cm ³)	m (g)	A (cm ²)	d (μm)	V (cm ³)	m (g)	A (cm ²)	d (μm)	V (cm ³)
Separator	1.2	942	19	1.8	1.4	944	23	2.2	1.2	940	20	1.9
Cathode Al foil	1.7	403	16	0.6	3.1	389	30	3.1	2.1	396	19	0.7
Cathode active material	18.3	715	91	6.5	11.3	654	67	4.4	9.7	793	70	5.5
Anode Cu foil	2.9	402	8	0.3	7.5	418	20	0.8	3.9	396	17	0.7
Anode active material	8.1	739	81	6.0	6.2	695	60	4.2	5.2	793	50	4.0
Electrolyte	4.6				4.4				6.4			
Housing	7.5				9.2				10.5			
Sum	44.3			15.2	43.1			12.7	39.0			12.8

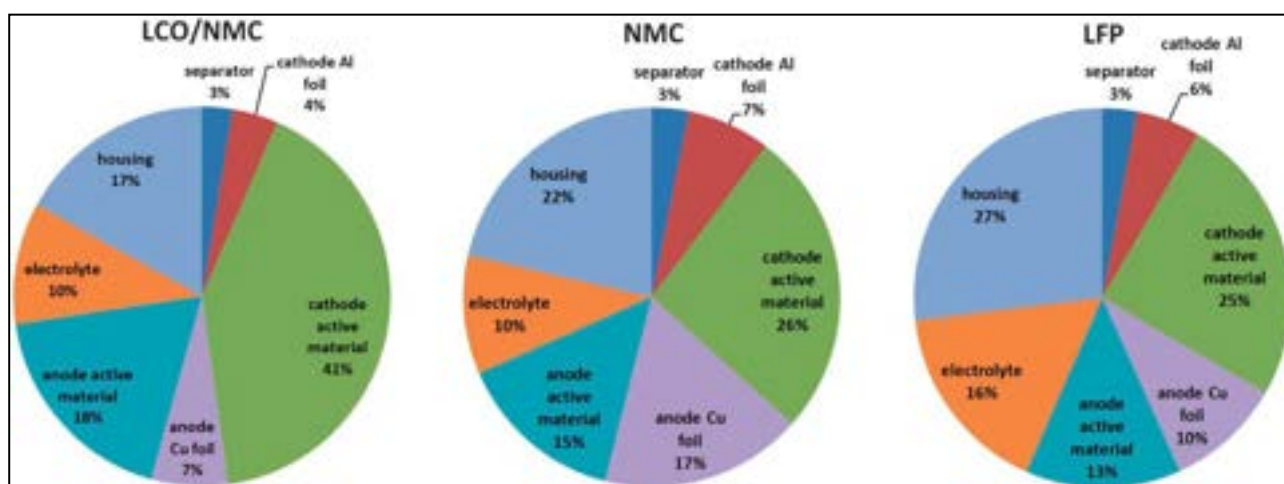


Figura 32. (Fig. 2 Mass split (m%) of the main components of the three cell species)

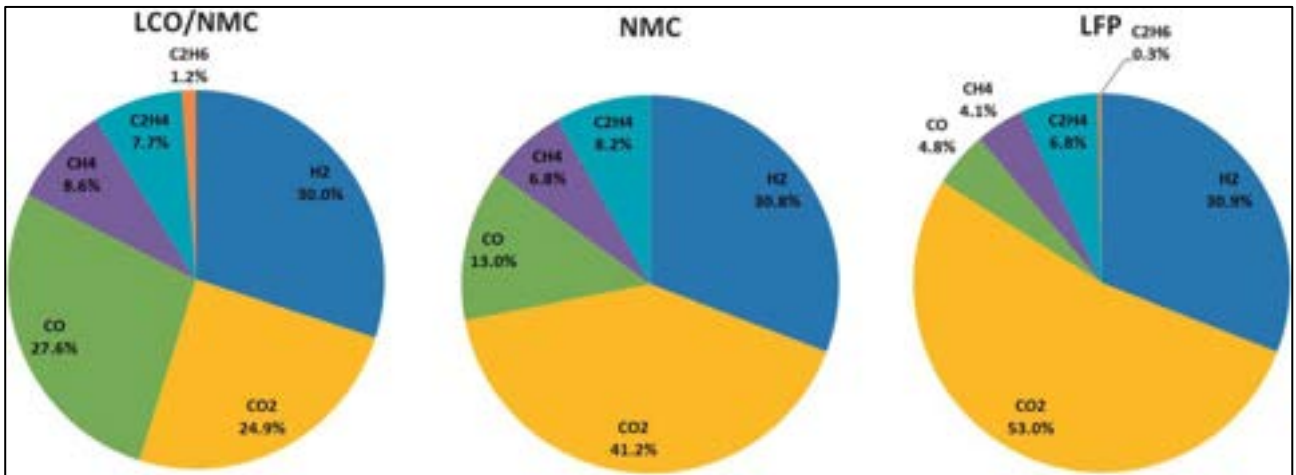


Figura 33. (Fig. 6 Detected components of the produced gases (mol%))

6.4.3 Caratterizzazione della reazione di runaway

In Tabella 18 sono presentati i meccanismi di formazione, secondo gli autori, dei principali gas monitorati.

Tabella 17. Reazioni chimiche non desiderate che portano alla formazione dei gas nel corso delle prove di runaway

GAS EVOLUTI in condizioni di runaway	REAZIONI di produzione (citazione) per la bibliografia consultare l'articolo qui recensito
Idrogeno molecolare	<p>Evolution of H₂. One possible source of hydrogen is the reaction of the binder with Li⁰. Common binder materials are polyvinylidene fluoride (PVdF) and carboxymethyl cellulose (CMC).²⁹ At temperatures above 230 °C graphite particles of the anode defoliate and Li is exposed to the surrounding electrolyte and binder.²⁸ Above 260 °C PVdF may react with Li at the anode and release H₂:²¹</p> $-\text{CH}_2-\text{CF}_2- + \text{Li} \xrightarrow{\Delta H} \text{LiF} + -\text{CH}=\text{CF}- + \frac{1}{2}\text{H}_2 \quad (2)$ <p>A similar reaction of CMC and Li may take place above 250 °C:²²</p> $\text{CMC-OH} + \text{Li} \xrightarrow{\Delta H} \text{CMC-OLi} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \quad (3)$
Anidride carbonica	<p>Evolution of CO₂. Many SEI and electrolyte mechanisms can lead to carbon dioxide generation. The SEI can decompose in thermally driven reactions,^{23,24}</p> $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 \xrightarrow{\Delta H} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \quad (4)$ <p>or by reactions with traces of water or HF^{25,26,28-29}</p> $\text{ROCO}_2\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{ROH} + \text{CO}_2 + \text{LiF} \quad (5)$ $2\text{ROCO}_2\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ROH} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \quad (6)$ <p>Li₂CO₃ may be present in the cathode³⁰ and/or can be produced by two-electron reduction of EC at the anode.³¹ Li₂CO₃ reacts with traces of HF with CO₂ evolution:^{24,30}</p> $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{HF} \xrightarrow{\Delta H} 2\text{LiF} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (7)$ <p>EC solvent reduction through SEI (re)formation at the carbon surface of the anode can release CO₂.^{23,23} Above 263 °C pure EC can thermally decompose and produce CO₂.²⁴ Linear carbonate solvents can decompose with CO₂ release in the presence of CH₂OLi.²¹</p>

	<p>In the presence of impurities LiPF_6 may react to POF_3 that in turn reacts with the electrolyte in a decarboxylation reaction with CO_2 release:^{28,32-38}</p> $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5 \quad (8)$ $\text{PF}_5 + \text{ROH} \rightarrow \text{HF} + \text{RF} + \text{POF}_3 \quad (9)$ $\text{POF}_3 + \text{solvent} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{phosphate} \quad (10)$ <p>In the presence of oxygen, combustion of the carbonate based electrolyte solvents takes place,^{28,34,39} e.g.</p> $\frac{5}{2}\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC}) \xrightarrow{\Delta T} 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (11)$ <p>A plausible source of oxygen is the structural breakdown of delithiated metal oxide cathodes of the LCO/NMC and NMC cell.⁴⁰ It was shown, that CO_2 is mainly produced on the cathode side of an overcharged LCO cell.⁴¹ Therefore the electrolyte oxidation with O_2 freed from the cathode may be the dominant CO_2 producing reaction for the LCO/NMC and NMC cell. The cathode material of the LFP cell is thermally more stable and does not release oxygen.⁴²</p>
Ossido di carbonio	<p>Evolution of CO. One possible mechanism of carbon monoxide is the reduction of CO_2 with intercalated Li at the anode:^{28,43,44}</p> $2\text{CO}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CO} \quad (12)$ <p>On the other hand, as shown in the case of an overcharged LCO cell, the main contribution of CO gas may come from the cathode side and not from the anode side.⁴¹ We suggest, that another source of CO may be incomplete combustion of carbon containing material with a limited amount of O_2 that is freed from the cathode.</p>
Metano	<p>Evolution of CH_4. In the presence of H_2 methane can be produced by reduction of the electrolyte to lithium carbonate⁴⁵⁻⁴⁷ e.g.</p> $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{DMC}) + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_4 \quad (13)$
Etilene	<p>Evolution of C_2H_4. Ethylene can be produced by the reduction of EC at the lithiated anode^{31,38,47}</p> $2\text{Li} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \quad (14)$ <p>and^{28,48,49}</p> $2\text{Li} + 2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3(\text{EC}) \rightarrow (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \quad (15)$ <p>or by SEI decomposition²³</p> $2\text{Li} + (\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_4 \quad (16)$
Etano	<p>Evolution of C_2H_6. In an analogous reaction ethane can be produced by the reduction of DMC at the lithiated anode:^{31,26,48}</p> $2\text{Li} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{DMC}) \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \quad (17)$

7 Pubblicazione n.7²², 2014

Questo studio costituisce la base sperimentale di quello pubblicato da Larsson &Co. nel 2016 e da noi recensito come Pubblicazione n.10.

7.1 Obiettivi dello studio

Gli autori sono interessati al confronto comportamento ad abuso di batterie commerciali LFP, utilizzate nella realizzazione di veicoli elettrici, con una batteria LCO utilizzata nell'elettronica di consumo.

I test di abuso, tranne i test di *overheating*, sono effettuati all'aperto. La presenza di sistemi di protezione all'interno della batteria LCO non garantisce una tolleranza all'abuso. Le diverse condizioni di abuso portano comunque a *runaway* o emissione di gas che, partendo da una cella, possono estendersi ad un sistema di accumulo, dando luogo ad Effetto Domino (Figura 34). Il fenomeno è meno violento nelle LFP, sebbene alcuni campioni abbiano contraddetto questa conclusione.

Large efforts have been spent on improving the safety of Li-ion cells²³, e.g. by replacing the cobalt based electrode by lithium iron phosphate which is more thermally stable and has long life time and high power density but lower energy density. Another common practice for commercial cells is to use a number of additives to the electrolytes to improve safety, e.g. including fire retarders.

Abuse tests of batteries are therefore of prime importance in order to evaluate and improve the level of safety for these types of battery systems.

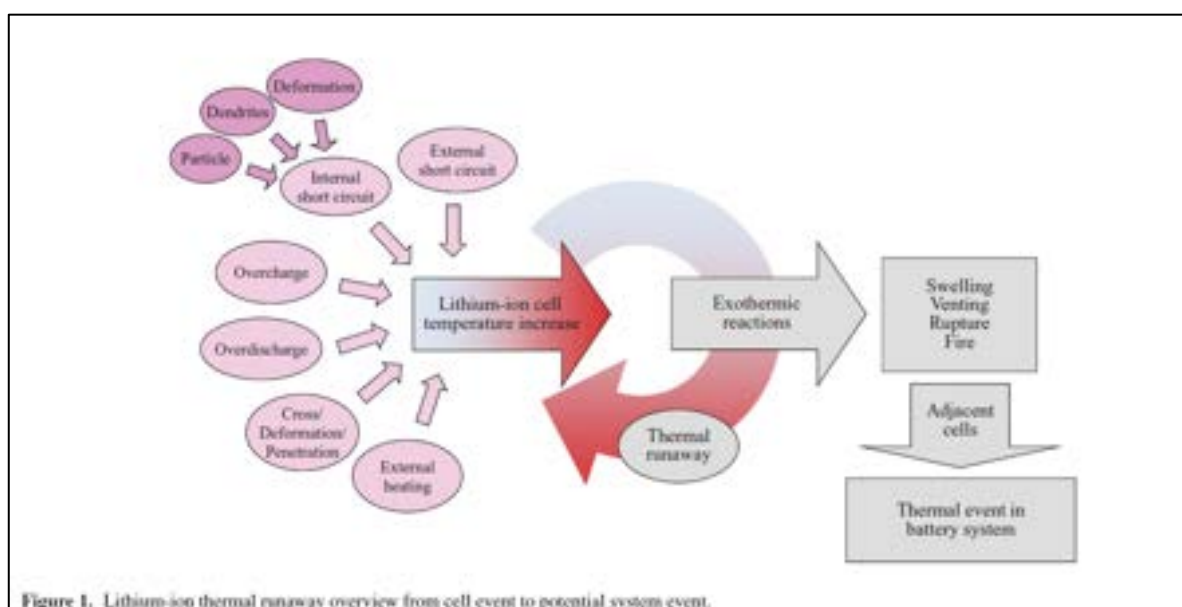


Figura 34. Cause e conseguenze di reazioni non desiderate all'interno di una cella Litio-ione e propagazione a celle adiacenti

²² Fredrik Larsson and Bengt-Erik Mellander, "Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells", Journal of The Electrochemical Society, 161 (10) A1611-A1617 (2014)

²³ Q. Wang,*, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", Journal of Power Sources 208 (2012) 210-224

7.2 Approccio sperimentale

All cells were fully charged, 100% State of Charge (SOC), according to the manufacturer's instructions.

Three types of abuse tests were performed; external heating, overcharge and short circuit tests. All measurements were performed in a similar but not identical condition as described in international test standards for batteries such as FreedomCAR (electric and hybrid electric vehicle application) or SAE J2464 (electric and hybrid electric vehicle rechargeable energy storage system).

7.3 Materiali e tecniche

7.3.1 Materiali

Four types of commercial cells were tested; a Samsung 18650-cell, i.e. a cylindrical cell 18 mm in diameter and 65 mm long, typically used in laptops; two EiG cells of pouch-type with lithium iron phosphate (LiFePO_4) cathode, and a carbon-based anode (a newer and an older cell design); a European Batteries cell of pouch-type with lithium iron phosphate cathode and graphite anode.

Le specifiche delle batterie sono riassunte nella Figura 35: la composizione chimica delle celle studiate, non è stata fornita.

Cell type	Cell packaging	Nominal voltage (V)	Nominal capacity (Ah)
Samsung ICR18650-24F	Cylindrical	3.6	2.4
EiG ePLB-F007H <i>In article referred as "older design"</i>	Pouch	3.2	7
EiG ePLB-F007A <i>In article referred as "newer design"</i>	Pouch	3.2	7
European Batteries EBattery 45 Ah v1.4	Pouch	3.2	45

Figura 35. Fattore forma e specifiche tecniche delle celle studiate

7.3.2 Tecniche sperimentali

In Tabella 18 sono state raccolte le apparecchiature utilizzate dai ricercatori e le tipologie di test effettuate.

Tabella 18. Tecniche sperimentali

Test	Apparecchiatura e grandezze misurate	Marca
Esposizione a calore (<i>thermal ramp test</i>)	<i>thermostatically controlled oven equipped with microprocessor control and a PT 100 temperature sensor for internal regulation of oven temperature</i>	Binder FED 115
	<i>cell voltage and the cell surface temperature measurements</i>	Data logger, Pico Technology ADC24
Overcharge test	<i>cell voltage and the cell surface temperature measurements</i>	Data logger, Pico Technology ADC24
Short-circuit test	<i>cell voltage and the cell surface temperature measurements</i>	Data logger, Pico Technology ADC24
	Oscilloscopio	Fluke Hydra Series II
	<i>current contactor</i>	Tektronix TDS 3034
	<i>current core</i>	Telemecanique LC1F630
		Hitec 6000E Topacc 1.0

7.3.2.1 Test di esposizione a calore

In Figura 36, l'assetto di prova all'interno del forno termostato, per una cella 18650: la cella è stata equipaggiata con le termocoppie e legata ad un mattone refrattario forato.

The oven's internal fan was set on full speed in order to circulate the oven air to obtain a uniform temperature around the tested lithium-ion cell.

The cells were placed on one or two bricks in the center of the oven and tested one at a time.

*For the **pouch cells** the oven temperature was first set to 80°C and thereafter increased in steps of 10°C every 15 min until either any thermal runaway had occurred or to the maximum temperature of the oven (300°C). For the **18650 cell** the oven was set to the maximum temperature (300°C) with continuous maximum heating. Both heading procedures were relatively slow.*

With the continuous heating method it took around 90 min for the oven to reach 200°C.

The cell voltage and the cell surface temperature were measured with a sample rate of 1 Hz.

There were up to five type K thermocouples evenly distributed on both sides of the cell's surface and one additional thermocouple measuring the oven temperature.



Figura 36

7.3.2.2 Overcharge test

In the overcharge test, the lithium-ion cells were abused by being charged beyond their limits. The charger was limited to the preset maximum current of each experiment and up to max 15.3 V.

*The **7 Ah EiG cell** was charged with **70 A (corresponding to 10 C-rate)** considering that the cell is optimized for power applications while the **45 Ah European Batteries** cell was overcharged with **90 A (corresponding to 2 C-rate)** due to its optimization for energy applications.*

*The cell **surface temperature** was measured with five **type K thermocouples**; one of the sensors was directly attached to the cell surface while four were so called **plate-thermometers**, that is a thermocouple attached to a 10 × 10 cm metal plate. **The platethermometers** were distributed around the cell, one directly under the cell, the others placed with an air gap from the cell.*

The **current** was measured using a **current shunt** (accuracy 0.5%). Cell voltage, current and temperature were measured with a sample rate of 1 Hz with a data logger, Pico Technology ADC-24.

7.3.2.3 Short circuit test

EiG and European Batteries cells were short circuited using 50 mm² copper cables and a high current contactor, Telemecanique LC1F630, with a low internal resistance of 40 μ .

The **short circuit current** was measured by a current core, Hitec 6000E Topacc 1.0, which can measure currents up to 6000 A.

The cell surface **temperature** was measured with **eighteen** type K thermocouples equally distributed on both sides of the cell surface.

The cell voltage, current and temperature were measured at 1 Hz using two data loggers, Pico Technology ADC-24 and Fluke Hydra Series II, as well as by a Tektronix TDS 3034 oscilloscope.

7.4 Risultati dello studio

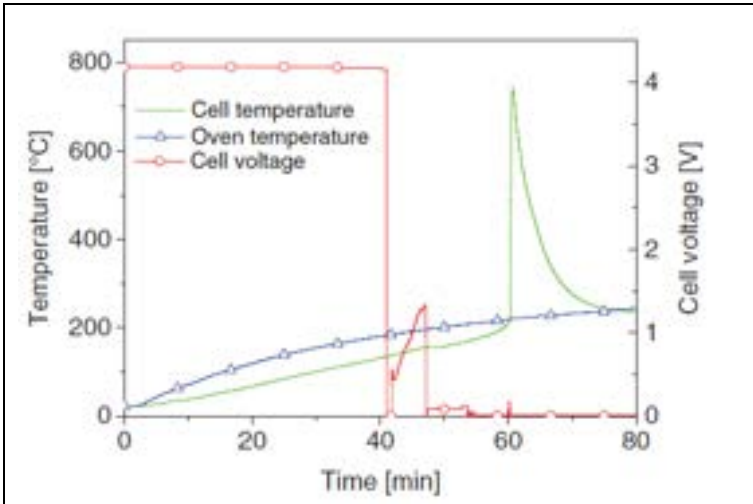
Tra i risultati e le discussioni effettuate dagli autori, giacché siamo interessati a chiarire gli effetti termici provocati dalle condizioni di abuso e riferibili a reazioni “parassite”, ci focalizzeremo su quelli che soddisfano il nostro interesse.

(Figura 37) The **external heating test** of the 18650 laptop cell resulted in a rapid thermal runaway accompanied with a pressure wave and immediate fire. In large battery packs using multiple cells in series and/or parallel the effect of a propagation scenario is thus a concern. Safer chemistries like the LFP-cells are in general significantly less energetic. Nevertheless our results show that LFP-cells can still go into a thermal runaway event even though the tested LFP cells showed various results. During external heating up to 300°C a LFP-cell with a newer design did not show any substantial thermal runaway while older design LFP cells showed a moderate thermal runaway.

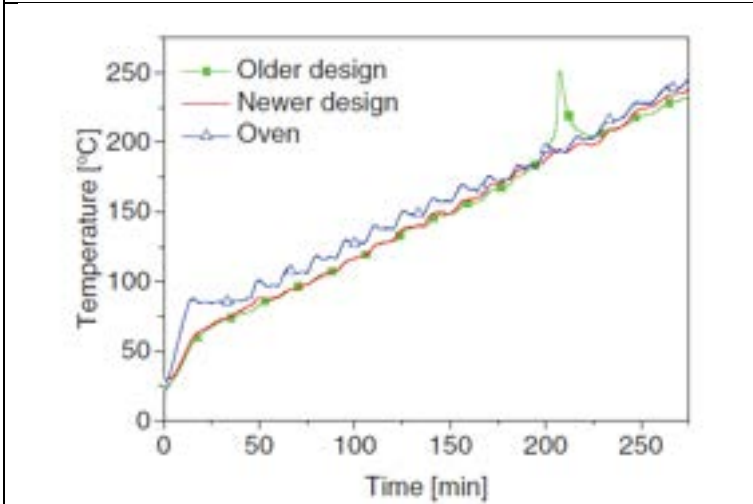
(Figura 38) **Overcharge** of the newer designed LFP-cell did not result in thermal runaway either. However, overcharge of another LFP pouch cell did result in a fire, even if that event could not be reproduced in this study. The **energy released during a thermal runaway** based on the results reported above for a 18650 cobalt-based cell can be used to estimate how much energy may be released in a thermal runaway of a 300 kg battery system for an electric vehicle. The answer is perhaps somewhat surprising, the calculation shows that the energy released could be in **the order of 70 MJ, corresponding to the combustion of about 2 liters** of gasoline. However, our estimate is low, as described above, and using the highest value reported earlier one can expect **a value up to six times that calculated** here. This is still considering the battery type that has the largest energy release while other more safe chemistries, e.g. LFP will have lower values.

The presented results thus show that although the safety aspects of Li-ion batteries are still a concern, the safety is improving with safer chemical components and design improvements.

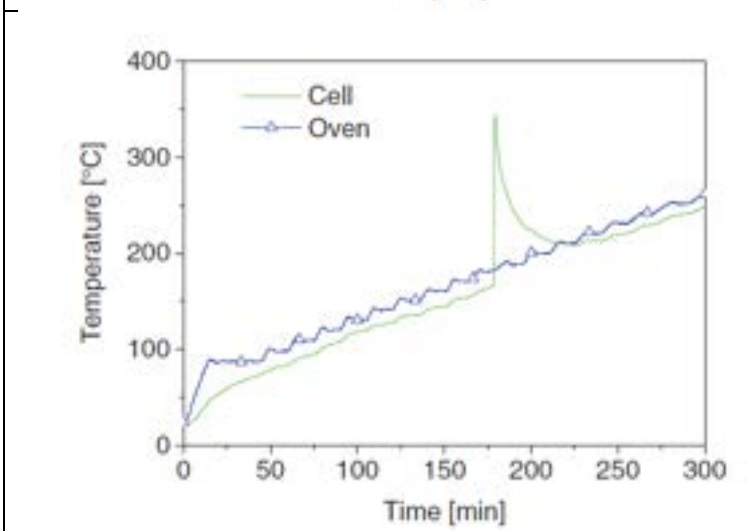
La Figura 39 mostra I risultati delle prove di corto-circuito.



Temperature and cell voltage development during external heating of a Samsung 18650 cell. And the cell at the beginning of runaway (inside the oven)



Temperature development during external heating of EiG newer and older cell design



Temperature development during external heating of European Batteries cell.

Figura 37. External heating for all type of batteries

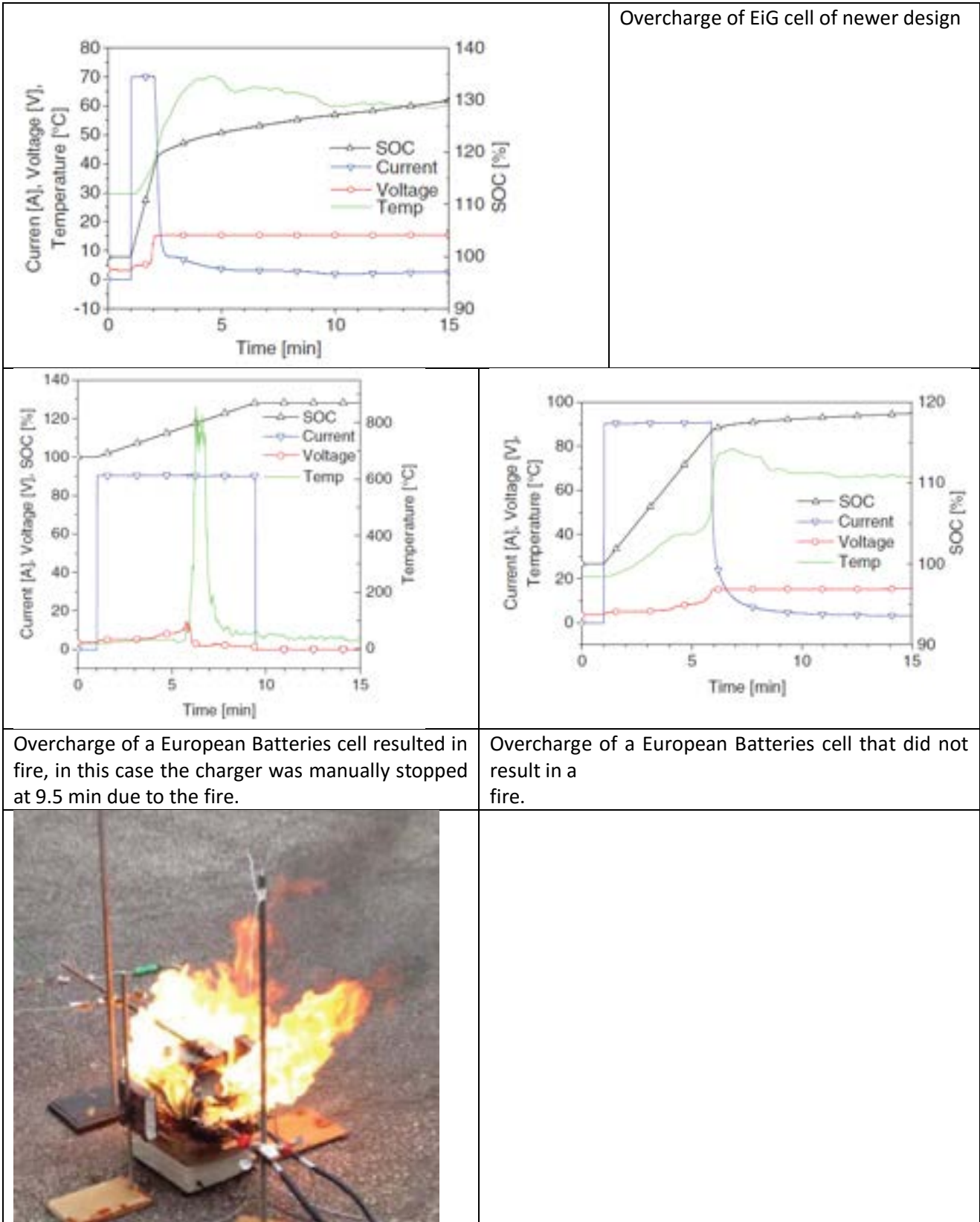
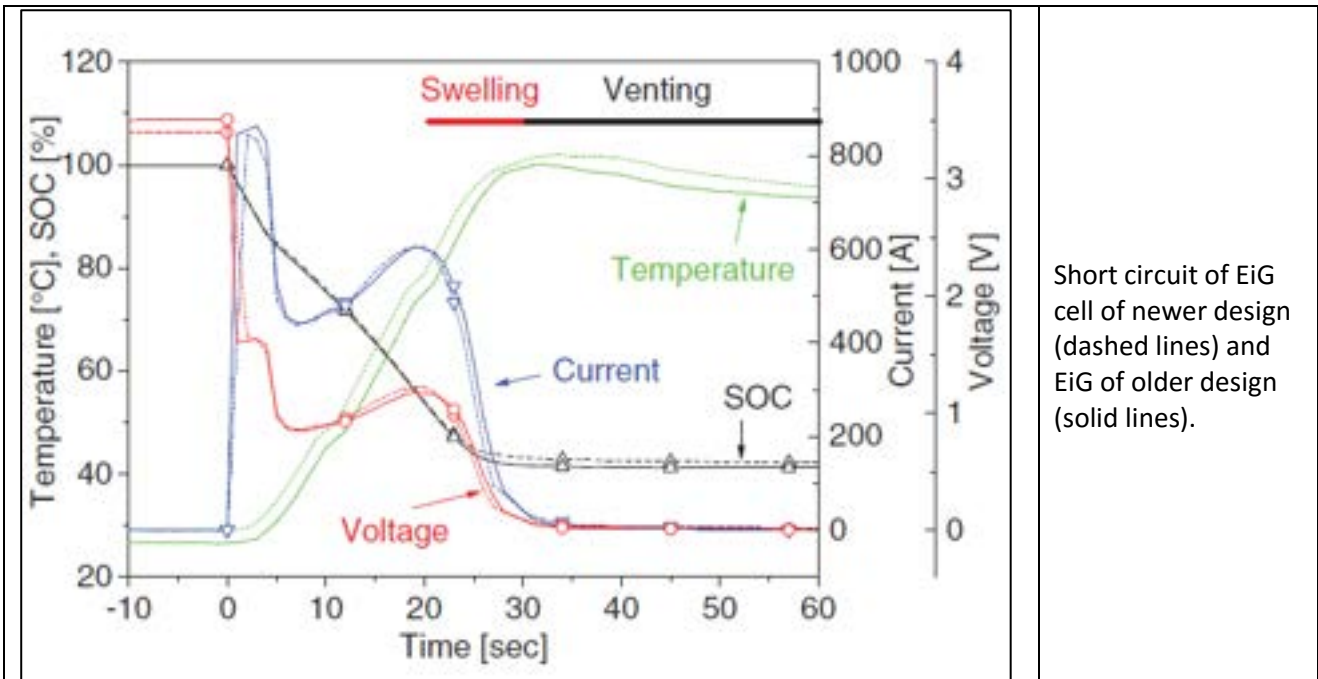


Figura 38. Overcharge for new EIG and for two sample of EB batteries



Short circuit of EiG cell of newer design (dashed lines) and EiG of older design (solid lines).



Short circuit of European Batteries cell, photo showing the flame and smoke from the burnt off positive terminal tab.

Figura 39. Short circuit for EiG batteries (new and old model) and for EB cell

8 Pubblicazione n. 8²⁴, 2015

8.1 Obiettivi dello studio

Suggerire metodi di progettazione corretta dei sistemi di accumulo realizzati con batterie Litio-ione che includano sistemi di monitoraggio della temperatura e progettazione dei sistemi di protezione, attraverso l'indagine e la simulazione dell' Effetto Domino del runaway di una cella su un sistema di accumulo destinato all'impiego nella rete elettrica; proporre l'adattamento delle norme di prevenzione e protezione già utilizzate nell'industria di processo (come la Direttiva Seveso, che impone prescrizioni alle industrie a tutela delle persone, delle cose e dell'ambiente esterno al sito produttivo, e il Testo Unico sulla tutela della salute e della sicurezza dei lavoratori)

Dopo un'analisi dei meccanismi e delle conseguenze del runaway ottenute da Somandepalli²⁵ con il CALORIMETRO A CONO, gli autori propongono una simulazione numerica CFD dell'Effetto Domino.

This work provides an overview of the cause and consequences of thermal runaway events and mitigation strategies with respect to gases released during these events. The results of recent research on thermal runaway events are explained. In particular, vent gas composition, energy release, flammability and other hazards are quantified. These results are compared to more common hazardous gases such as methane, hydrogen as well as other combustible materials.

8.2 Approccio sperimentale

Il lavoro riporta una sintesi dei risultati ottenuti da Somandepalli (Exponent) con un calorimetro a cono per piccole celle **LCO pouch cells (7.7 Wh nominal, 2.1 Ah, 3.7 V)**, focalizzandosi sulla descrizione dei processi di autoriscaldamento e di inizio del comportamento anomalo; sulla composizione chimica dei gas prodotti; sulle caratteristiche della combustione di una cella. Si interessa poi di descrivere la propagazione del guasto all'interno di un sistema di accumulo, utilizzando una simulazione numerica tridimensionale del tipo CFD (Computational Fluid Dynamics) e proponendo i risultati della simulazione per un processo che inizia su una cella del **tipo 18650**.

8.3 Materiali e tecniche

8.3.1 Materiali

- Cella Litio ione a bustina, tipo LCO, 7.7 Wh nominal, 2.1 Ah, 3.7 V.
- Cella 18650 per sperimentazione modello CFD.

²⁴ N. Ponchaut, K. Marr., F. Colella, V. Somandepalli, Q. Horn, "Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems", Exponent Inc. - Natick, MA 01760

²⁵ Somandepalli, V, Marr, K, and Horn, Q, "Quantification of Combustion Hazards of Thermal Runaway Failures in Lithium-Ion Batteries," SAE Int. J. Alt. Power. 3(1):2014, <http://www.sodocs.net/doc/9058be71cc1755270622081e-5.html>

Colella, F, Marr, K, Ponchaut, N, Somandepalli, V, Spray, R, "Analysis of Combustion Hazards due to Catastrophic Failures in Lithium-Ion Battery Packs". 7th International Seminar on Fire and Explosion Hazards, 5–10 May 2013, Providence, United States.

Somandepalli, V, Biteau, H, "Cone Calorimetry as a Tool for Thermal Hazard Assessment of Li-Ion Cells," SAE Int. J. Alt. Power. 3(2):2014

8.3.2 Tecniche

Le tecniche impiegate sono sostanzialmente calorimetriche e vanno dalla standardizzata ARC , all'uso di reattori di prova messi a punto dai laboratori Exponent. E di *Fire Engineering* mediante l'uso di calorimetro a cono. In particolare, l'apparecchiatura di Figura 40 è stata realizzata per campionare ed analizzare i gas prodotti durante la reazione di *runaway* all'interno della sezione contenente la batteria in esame; nella Figura 41 la sezione di prova è stata invece collegata ad una camera di combustione, all'interno della quale i gas prodotti dal runaway vengono innescati allo scopo di determinare i limiti di infiammabilità dei gas prodotti nelle stesse condizioni (LFL e UFL).

Il calorimetro a cono è in Figura 42.

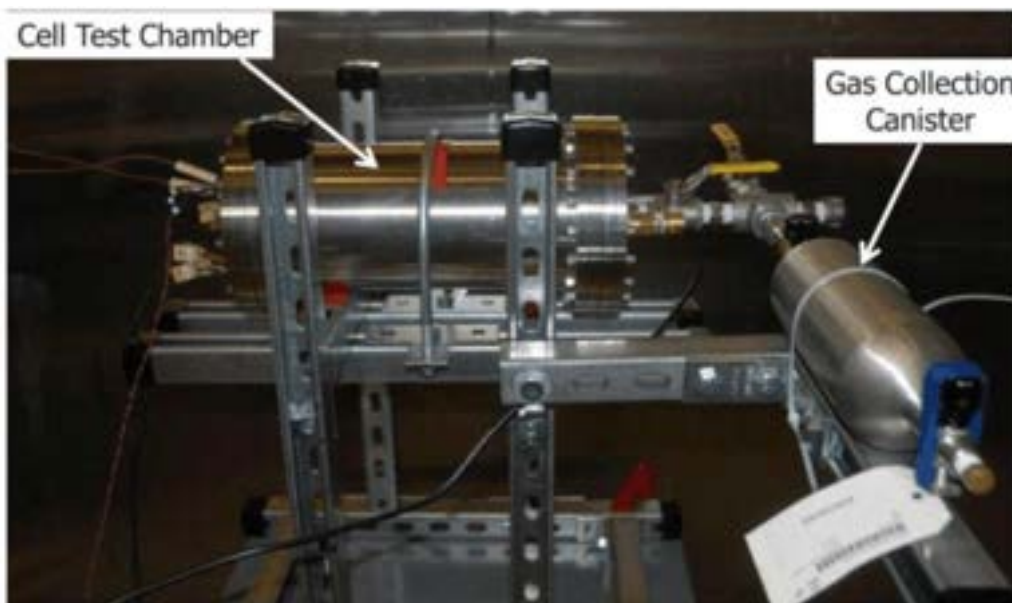


Figura 40. Photograph of cell test chamber with a gas sampling canister

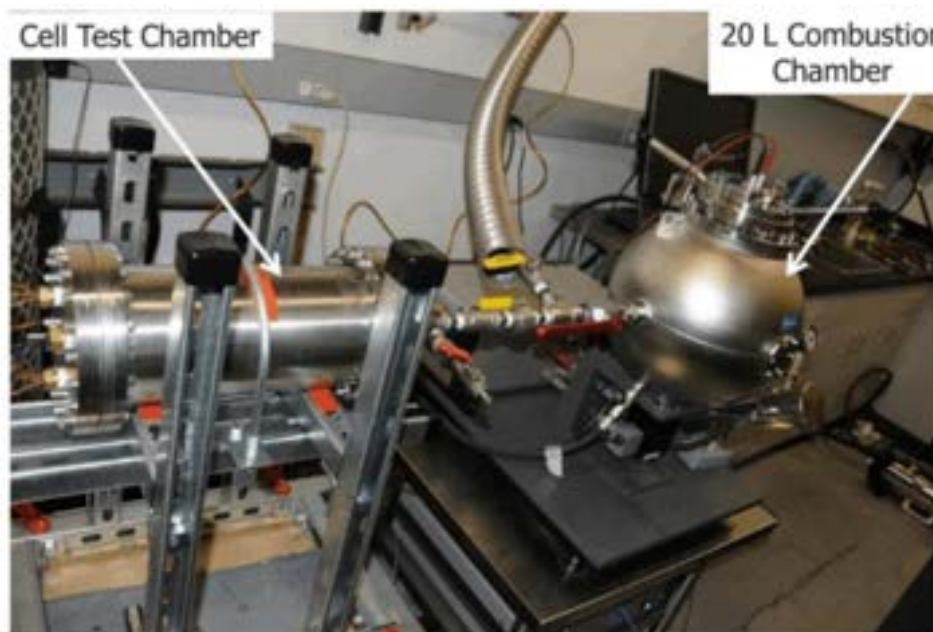


Figura 41. Photograph of cell test chamber attached to the 20-L combustion chamber.

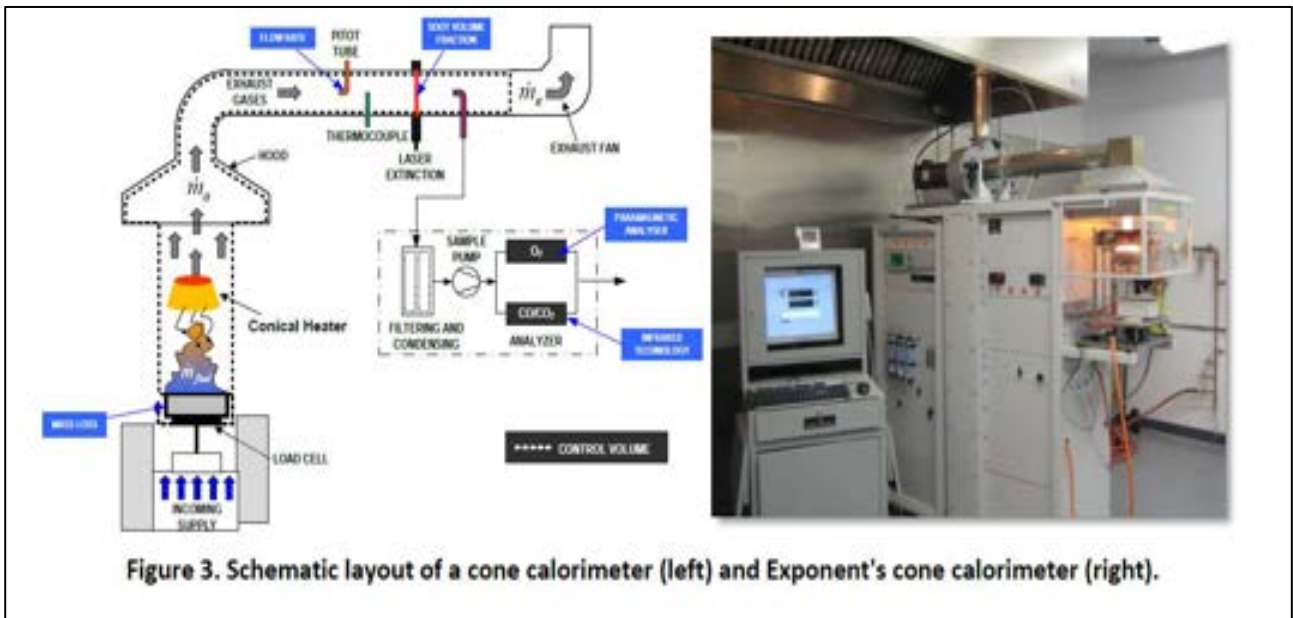


Figura 42

8.4 Risultati dello studio

8.4.1 Generazione del calore

Una batteria Li-ione genera calore nelle seguenti condizioni:

- *The use of cells in high temperature environment*
- *A defect inside the cell can result in an internal short circuit, which causes the cell to heat up at the location of the defect.*
- *A surge in the charging or discharging current. When cells are charged or discharged, heat is generated. The higher the current, the higher the heat generation.*
- *An improper electrical connection at the tab of a battery. This causes an increased electrical resistance which generates heat at the electrical contacts.*
- **Abuso meccanico:** *Mechanical damage to the cell or battery which can also lead to internal shorts and result in heat generation.*
- **Abuso elettrico:** *overcharge e overdischarge*
- **Abuso termico** (può non coincidere con la condizione di cui al punto 1)
- **Durante l'uso normale:**

Cells generate heat, even under normal operating conditions. The heat generation from charging and discharging cycles are not expected to induce a thermal runaway event unless this heat is allowed to accumulate and slowly heat up the cells and the battery to a point where irreversible changes to the cell and failures may occur. However, if the cell develops an internal short due to manufacturing defects, mechanical abuse or external heating, the heat generated from the cell may be large enough to initiate a thermal runaway event

- *Durante il non utilizzo: exothermic chemical reactions occur within the cell even if the cells are not in use.*

8.4.2 Prove ARC

Sono utili per dimostrare le conseguenze dell'autoriscaldamento della batteria (indipendentemente dalle cause che lo determina) e il successivo *runaway*. A temperature superiori ai 240 °F (115,6 °C) la cella va in cortocircuito a causa della fusione del separatore polimerico che mette in contatto tra loro gli elettrodi (Rame e Alluminio). (Figura 43)

Nel caso in studio,

As the temperature increases, the self-heating rate also increases. At approximately 240 °F, the self-heating rate increases dramatically. Figure 1 shows the self-heating rates in a small format lithium-ion pouch cells. The exothermic reactions are negligible at low temperatures, but become significant as the cell temperature increases. At higher temperatures, the cell short-circuits. Gases build up within the cell and eventually vent.

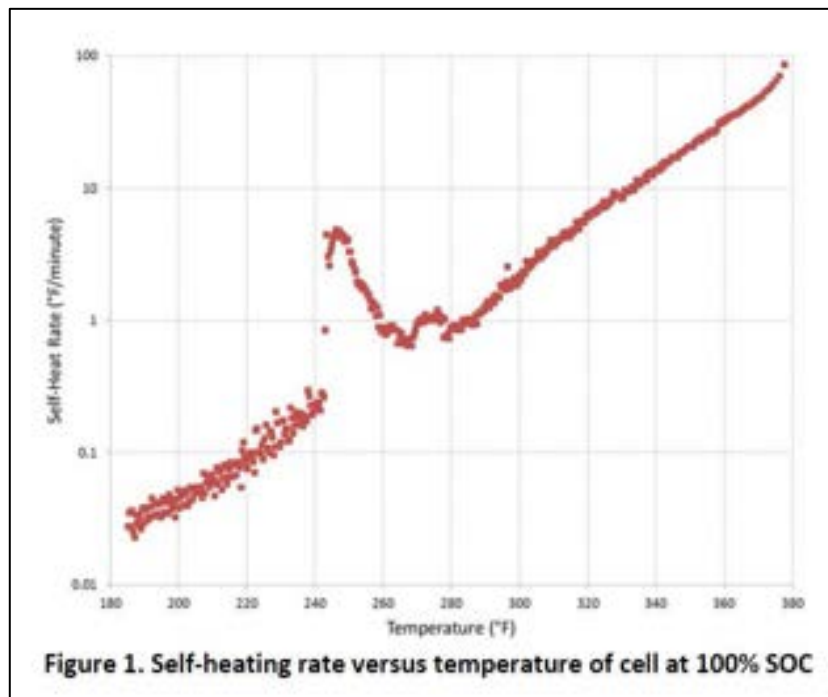


Figura 43

8.4.3 Gas sviluppati

L'evoluzione dell'autoriscaldamento in *runaway* può essere prevenuto attraverso il DISPOSITIVO DI VENTING presente su numerose batterie commerciali. Ma anche la presenza di queste valvole può comunque costituire un pericolo, in quanto:

- a. possono ostruirsi o funzionare male
- b. i gas che rilasciano sono comunque infiammabili: in presenza di innesco possono dare luogo ad incendio che, in un sistema di accumulo, si propaga agli elementi adiacenti sia come incendio che come calore con innesco di fenomeni di autoriscaldamento agli elementi adiacenti.

During a thermal runaway event, the cell produces gases that build up within the cell. Some cell designs include a specially designed vent that opens, and releases the gases. In some cases, this vent can become obstructed or may not open correctly, which may result in rupturing of the cell enclosure. Other cell form factors, such as pouch cells, do not include a specific vent and the

gases will release at weak points in the external pouch, typically near the tabs of the cell or along the pouch seams in unconstrained cells. The release of vented gases avoids the catastrophic failure of the cell containment structure, but it creates a new hazard associated with the flammability of the vented products if ignition occurs.

La quantità dei gas prodotti e la composizione chimica delle miscele gassose, sono riportate nelle Figure successive²⁶ (Figura 44 e Figura 45) a diversi stati di carica e a seguito del **runaway** delle celle.

To investigate the hazards presented by the vent gases, a test method was developed where thermal failure of a cell was initiated in an enclosed chamber filled with an inert gas (argon). After the cell vented, the resulting gases were collected in a sample canister and analyzed for composition analysis using gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). Although the cells tested were vented into an inert environment, partial combustion could still take place due to the decomposition of the positive electrode active material, which releases oxygen during decomposition. For other cell chemistries that do not produce oxygen during thermal runaway, partial combustion is not expected in the inert chamber environment.

8.4.4 Sovrapressione e rischio esplosione

Quando i gas infiammabili prodotti dal *runaway* si sviluppano in un ambiente confinato (ad esempio all'interno del pacco batterie di un'auto o nell'abitacolo chiuso di un'auto o, ancora, in un locale chiuso di ricarica o in un locale batterie) essi possono condurre ad una sovrappressione con il rischio di esplosione.

If the flammable gases produced during thermal runaway are ignited in a confined environment, they can present overpressurization and explosion hazard. This is particularly true for large battery packs, where the battery modules are often contained in an enclosure. An explosion can occur when the uncombusted vented gases mix with remaining air in the enclosure or with fresh air that enters the enclosure from vents and openings and the resulting mixture is ignited by either the failing cells or a different ignition source in the enclosure

I test qui presentati sono stati eseguiti nelle apparecchiature descritte nei paragrafi precedenti. Gli indici di esplosibilità utilizzati (per caratterizzare esplosioni di gas o polveri) sono:

- P_{max} , espressa in bar
- K_g , indice di esplosione, espresso in mbar/s

In particolare, K_g è proporzionale all'aumento della pressione del gas ed è una indicazione della velocità alla quale avviene la combustione²⁷. Più alti sono i valori di questi due parametri, più la miscela gassosa è esplosiva.

$$K_g = V^{1/3} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max}$$

²⁶ Somandepalli, V, Marr, K, and Horn, Q, "Quantification of Combustion Hazards of Thermal Runaway Failures in Lithium-Ion Batteries," SAE Int. J. Alt. Power. 3(1):2014, <http://www.sodocs.net/doc/9058be71cc1755270622081e-5.html>

²⁷ <http://www.sodocs.net/doc/9058be71cc1755270622081e-5.html>

Table 1. Venting gas volumes for a 7.7 Wh pouch cell at standard pressure and temperature. As a comparison, the cell has a volume of 0.014 L.

State of Charge	Vented Gas Volume	Volume per Wh
50%	0.8 L / 0.2 Gal	0.10 L/Wh
100%	2.5 L / 0.7 Gal	0.33 L/Wh
150%	6.0 L / 1.6 Gal	0.78 L/Wh

Table 1 shows that the higher the state of charge, the larger the amount of gases released. This relationship is not linear and a cell that is charged at 100% will generate more than twice the amount of gas than a cell at a 50% SOC.

Figura 44.

The gas composition analysis shows that the cell vents combustible gases. Table 2 summarizes the gas composition for different SOC. With the exception of carbon dioxide, all the substances reported in Table 2 are flammable. In addition, carbon monoxide and some of the hydrocarbons are not only flammable, but also can pose significant health hazards.

Table 2. Vented gas composition for a 7.7 Wh pouch cell.^a

Gas	50% SOC (%vol)	100% SOC (%vol)	150% SOC (%vol)	
Carbon Dioxide	32.3	30.0	20.9	
Carbon Monoxide	3.61	22.9	24.5	
Hydrogen	31.0	27.7	29.7	
Hydrocarbons	Methane	5.78	6.39	8.21
	Ethylene	5.57	2.19	10.8
	Ethane	2.75	1.16	1.32
	Propylene	8.16	4.52	0.013
	Propane	0.68	0.26	2.54
	Isobutane	0.41	0.20	0.13
	n-Butane	0.67	0.56	0.39
	Butenes	2.55	1.58	0.60
	Isopentane	0.45	0.07	0.036
	n-Pentane	1.94	0.73	0.30
	Hexanes +	4.94	2.32	8.21
	Benzene	0.14	0.11	0.33
	Toluene	0.061	0.018	0.052
Ethyl-benzene	0.009	0.002	0.003	

Note that Table 2 summarizes the species volume fraction of the vent gases. The absolute volume of each species depends on the total volume of gas vented, which increases as the SOC increases. Therefore, the total volume of hydrogen released from a 150% SOC cell is significantly more than from a 50% SOC cell despite having similar hydrogen volume fractions.

Figura 45.

In Figura 46 si riporta l'andamento di P_{max} a diversi stati di carica e i valori di LFL e UFL possono essere calcolati da questa curva. In Figura 47 sono state messe a confronto le caratteristiche di combustione/esplosione dei gas provenienti dal venting delle batterie con alcuni gas combustibili comuni:

...the peak over-pressure measured when the vent gases are mixed with air and ignited. The figure shows that at both 100% and 150% SOC, the gases will not ignite if their combined concentration is lower than 6% (i.e. 94% air), or higher than 40% (i.e. 60% air). These two limits are commonly called the LFL (Lower Flammability Limit) and UFL (Upper Flammability Limit). The maximum pressure that can be obtained when vented gases ignite in the presence of additional air would therefore be approximately 7.1 barg and 7.7 barg, in the case of the failure of cells at 100% and 150% SOC, respectively. This highest pressure increase occurs at a fuel concentration of about 18% (i.e. 82% air). A 50% SOC cell failure does not produce enough vent

gases to be able to fill the combustion chamber in which this testing was performed, and such failure was not analyzed for combustion characterization.

The combustion properties of the vented gases are similar to typical hydrocarbons despite the large presence of carbon dioxide. In other words, mitigation techniques used in the oil and gas industry or in the chemical industry to mitigate the consequences of leaks of hydrocarbons could be modified and adapted to mitigate the consequences resulting from vent gases in the event of lithium-ion cell failures.

Another point to note is that **the gases vented from lithium-ion cell failures have a broader combustion range than typical hydrocarbons.**

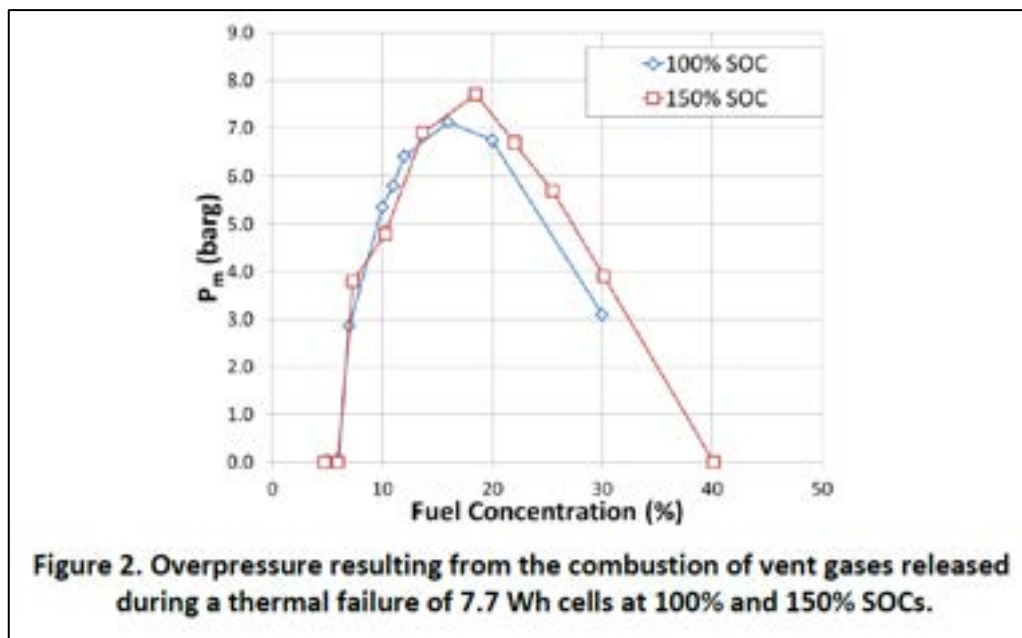


Figura 46

Table 3. Combustion characteristics of vented gases released during a thermal failure of 7.7 Wh cells, and of common gases.⁴

Gas	LFL	UFL	P _{max} (barg)	K _p (m-bar/s)
Li-Ion Vent Gas (100% SOC)	6%	~38%	7.1	65
Li-Ion Vent Gas (150% SOC)	6%	40%	7.7	90
Methane	5%	15%	6.7	46
Propane	2%	10%	7.2	76
Ethane	3%	12%	8.0	171
Hydrogen	4%	75%	6.5	250

Figura 47

8.4.5 Partecipazione al fuoco: combustione della cella e HRR

Una cella Li-ione è in se stessa combustibile, in quanto è realizzata con materiali combustibili e infiammabili: il separatore, l'elettrolita e anche il packaging:

Often, the combustion event does not only involve the combustion of the gases, and the cell itself also burns and releases energy. This is particularly true if a pack is involved in a fire irrespective of whether the fire is ignited at the pack or propagates to the pack. A detailed review of the combustible materials contained in a 7.7 Wh cell is provided in Somandepalli et al.²⁸ Their results are summarized here.

I test qui riassunti sono stati eseguiti con un calorimetro a cono. In Figura 48, l'HRR vs time è presentato per una cella al SOC 50%. Le tre curve presentate riguardano tre esperimenti effettuati con lo stesso calorimetro, nelle stesse condizioni, su tre campioni della cella in studio:

At the peak of the combustion event, the fire releases 18 kW of power. Once again, the heat release rate is very dependent on the state of charge of the cell. A cell that is completely discharged (0% SOC) has a peak heat release rate of only approximately 2 kW. The heat release rate for a fully charged cell was not obtained because the combustion products from the cell could not be completely contained by the calorimeter.

In Figura 49 vengono confrontati il calore di combustione della cella al SOC 50% con i valori di altre sostanze infiammabili:

A comparison with common materials reveals that the heat of combustion for a 50% SOC lithium-ion cell falls between that of PMMA and Acetone.

... Interestingly, the 50% SOC lithium-ion cell is able to store 0.6 kJ/g of electrical energy well below the amount of energy released during a fire. The amount of electrical energy per unit mass stored in the cell can be calculated by using the cell capacity (i.e. 7.7 Wh), the cell mass (i.e. 23 g) and the SOC (i.e. 50%).

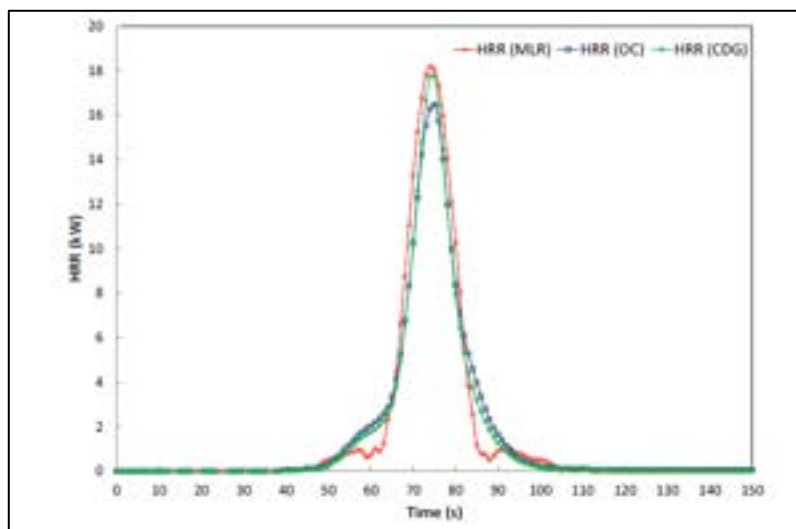


Figura 48

²⁸ Somandepalli, V, Biteau, H, "Cone Calorimetry as a Tool for Thermal Hazard Assessment of Li-Ion Cells," SAE Int. J. Alt. Power. 3(2):2014

Material	Net Heat of Combustion (kJ/g)
Douglas Fir	19.6
PMMA (clear plastic)	25
50% SOC li-ion cell	28.1
Acetone	30.8
Gasoline	44.1

Figura 49. Calore di combustione specifico di una cella Litio-ione al 50 % del SOC, confrontato con altri materiali combustibili.

8.4.6 Propagazione del guasto, pericoli e prevenzione del rischio

Per evitare che una cella vada in *runaway* e per evitare la propagazione di un guasto da una cella a quelle adiacenti, è necessario **controllare la temperatura di ogni cella o di piccoli gruppi di celle adiacenti** (Figura 50):

Many potential thermal management systems exist and depending on the application, they can involve fins, fans circulating cooling air, phase changing materials that absorb a significant amount of heat without changing temperature, etc. They can also be used in combination with control algorithms that either stop drawing currents if the cell is overheating, or discharge neighboring cells if one cell in the pack is expected to fail. The design of such a thermal management can be trivial for simple applications, but becomes more complex when more energy is stored, when space is limited, or in harsh environmental conditions.

Three-dimensional numerical simulations using Computational Fluid Dynamics (CFD) can provide comparative information of the efficiency of various designs under various failure scenarios. A typical simulation will provide information about temperatures and air flow rates, and is able to detect areas where heat cannot be easily dissipated.

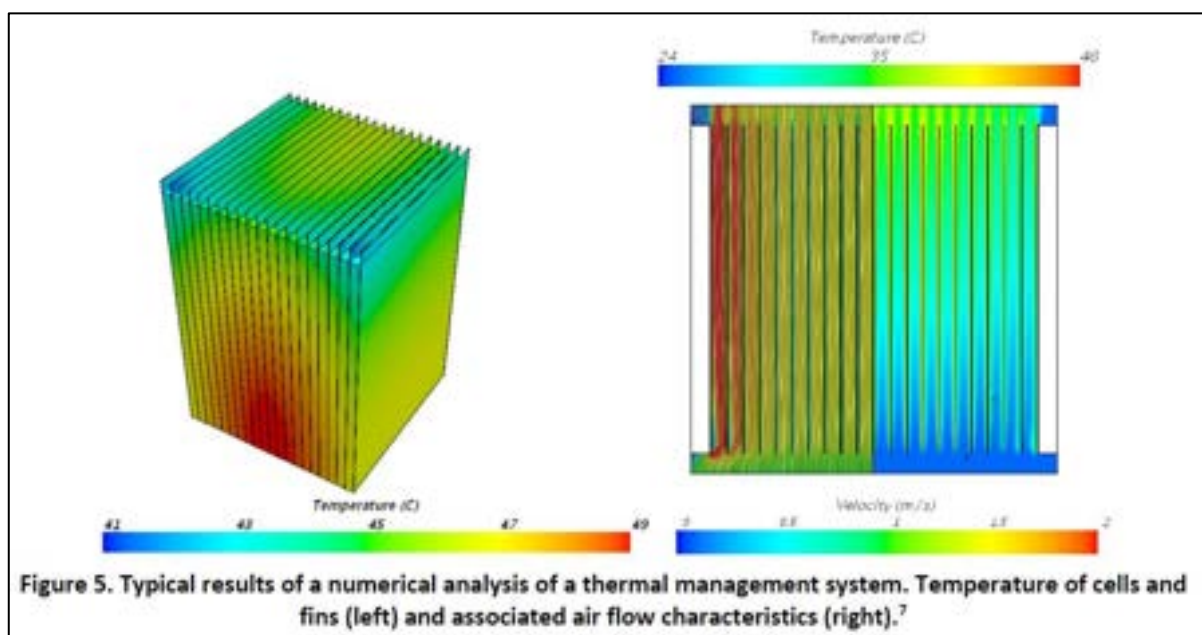


Figura 50

Utilizzare tecniche di **protezione** per evitare la propagazione di un guasto. In particolare **i gas che si sviluppano sono bollenti e possono fondere i metalli** con cui vengono in contatto. La simulazione numerica per un pacco batterie costituito da celle cilindriche del tipo 18650 (Figura 51), consente di prevedere il movimento dei gas prodotti dal runaway di una cella e contribuire alla progettazione del sistema di accumulo:

Depending on the application, a review of the design for purposes of assessing the risk associated with the fate of the vented gases injuries may involve a simple review of the pack layouts, or could require tests or full numerical analysis of the fate of the gases in complex geometries

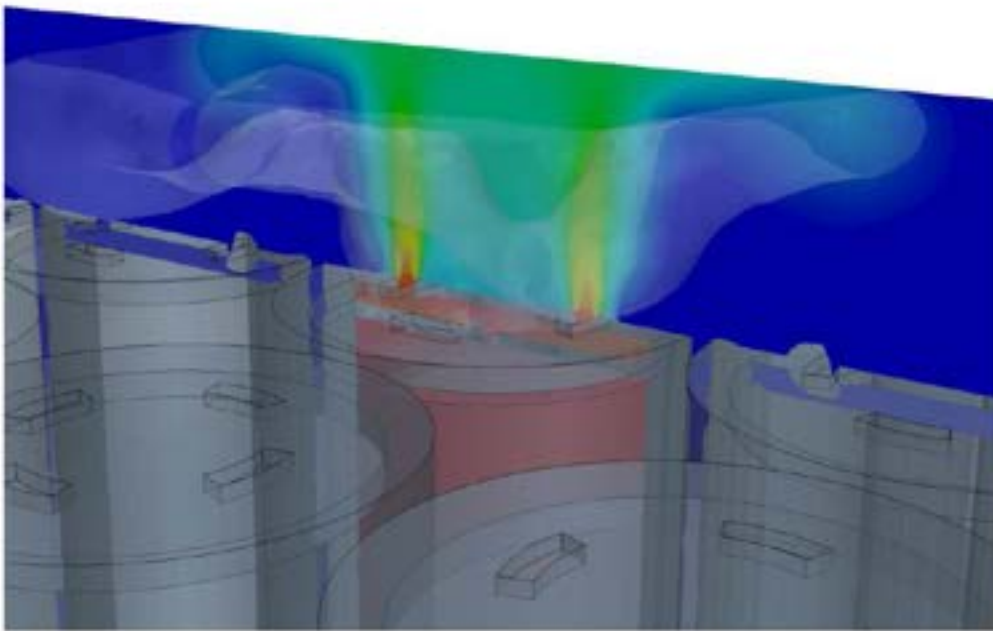


Figure 6. Example of a simulation modeling the fate of vent gases inside a
Figura 51

E' necessario progettare accuratamente il "case".

I gas prodotti da una cella guasta sono in quantità relativamente elevata: se le celle sono racchiuse da un contenitore (pacco batteria o sistema di accumulo) la pressione interna può aumentare sia a causa della pressione dei gas che a causa dell'esplosione dei gas stessi:

Casings can be designed to be able to contain such a pressure rise, or can include vents that open when the pressure rises above a predetermined threshold. Such vents are commonly used in many industries to mitigate the risks of explosions.

NFPA 68²⁹ provides guidance for the design of vents to prevent high overpressures in enclosures. The ability to quantify both the maximum overpressure and the explosion index allows for direct application of NFPA 68 to battery systems.

Similarly, NFPA 497³⁰ can be used to prevent flame propagation by using flame arresters.

²⁹ NFPA 68: Standard on Explosion Protection by Deflagration Venting. <http://www.nfpa.org/codes-and-standards/all-codes-and-standards/list-of-codes-and-standards?mode=code&code=68>

- (a) on the used cell type (geometry, materials),
- (b) on the initial conditions before misuse (state of charge, ageing effects),
- (c) on the type of misuse (over-temperature, over-charge) and
- (d) on external measures (built-in safety devices, forced cooling, confinement).

[...] In our previous publication³² the safety characteristics of three different commercial Li-ion batteries charged to 100% SOC were investigated. It was demonstrated, that cells with cathodes based on iron-phosphate as well as on metal-oxide material exhibit a thermal runaway in thermal-ramp experiments. The severity of the thermal runaway showed a strong dependence on the material composition of the cells.

9.2 Approccio sperimentale

Le batterie selezionate sono state completamente caratterizzate, per via sperimentale o attraverso opportune assunzioni, in termini di composizione chimica (anodo, catodo, legante ed agenti conduttori, dimensioni delle particelle del LFP, elettrolita, SEI, separatore) e in termini prestazionali (perdita irreversibile di capacità, capacità residua, capacità disponibile agli elettrodi, **OCV** – Open Circuit Voltage).

9.2.1 Cella elementare e batterie secondarie: un chiarimento sulle definizioni.

Dal lavoro emerge chiaramente che la definizione di “cella (elettrochimica)” indica qualcosa di ben diverso dal termine “cella” introdotto dalle Norme Tecniche internazionali (IEC) per indicare l’unità minima di un sistema di accumulo Litio-ione ricaricabile.

La definizione di “cella” nasce dalla definizione che le scienze chimiche hanno dato ad un semielemento galvanico, costituente fondamentale di una pila (o batteria) o di un elettrolizzatore. In particolare, una pila è un dispositivo che eroga corrente attraverso la produzione di elettroni da parte di una reazione redox, ed è costituita da due semielementi galvanici (celle costituite da semicoppia redox ed elettrodo, una positiva e l’altra negativa), un elettrolita ed un ponte salino.

Nel caso di “batterie ricaricabili” secondarie, come classificate dalle norme tecniche, è necessari includere il **processo di carica** del dispositivo che corrisponde, in elettrochimica classica, a trattare con un sistema in cui avviene una **elettrolisi**, cioè una reazione chimica indotta dalla corrente entrante nel sistema.

Dal punti di vista elettrochimico, catodo e anodo assume diversa polarità a seconda del fatto se si è in stato di carica (elettrolisi: catodo (-) e anodo (+)) di scarica (pila: catodo (+) e anodo (-)).

9.3 Materiali e tecniche sperimentali

9.3.1 Materiali

Le celle studiate hanno stesso fattore di forma (18650), sono commerciali e le specifiche tecniche consentono di individuare la FINESTRA di funzionamento prevista dal costruttore. nella tabella seguente sono raccolte tali informazioni (Tabella 19).

³² A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler and V. Hacker, RSC Adv., 2014, 4, 3633., già recensito in questo studio, come Pubblicazione n. 8.

Tabella 19. Caratteristiche delle celle studiate

Tipologia cella	LFP	NCA
Catodo	Li _x FePO ₄	Li _x (Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05})O ₂
Capacità nominale (C ^{nom})	1,1 Ah	3,35 Ah
Corrente massima di scarica	30 A	6,7 Ah
Vita ciclica (<i>cycle life</i>)	>1000 cicli di scarica	> 300 cicli di scarica

La composizione chimica delle celle è stata determinata sperimentalmente³³. Le seguenti considerazioni hanno consentito di tenere conto, nello studio dei fenomeni indesiderati, del contributo del SEI e di quello del separatore, alla dinamica della tolleranza ad abuso.

9.3.1.1 Formazione del SEI

Per i calcoli successivi, gli autori hanno considerato il SEI costituito da soli 4 componenti (Figura 54):

- The polymerization product of VC
- The organic Li-carbonate from EC reduction
- The inorganic Li-carbonate Li₂CO₃ from EC reduction
- LiF which can be produced from decomposition of the salt and the Li-carbonate

We assume that all VC (2% of electrolyte) goes into polymerization (a) and that the additional SEI components (CH₂OCO₂Li)₂ : Li₂CO₃ : LiF are in the ratio 1/2 : 1/4 : 1/4. To calculate the actual amounts of lithium containing SEI we need to take the irreversible capacity loss into account.

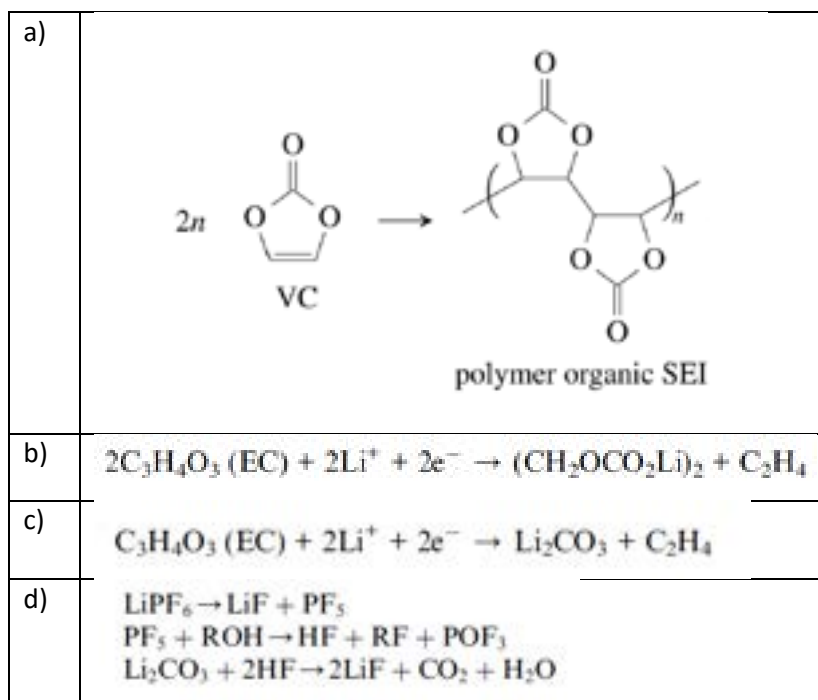


Figura 54. Reazioni di formazione del SEI considerati dagli autori

³³ A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler and V. Hacker, RSC Adv., 2014, 4, 3633., già recensito in questo studio, come Pubblicazione n. 8.

9.3.1.2 Separatore

The separator of the LFP cells **showed endothermic (melting) peaks** at 132 °C and 159 °C which are typical for a 3-layered laminate with a polyethylene (PE) core between two polypropylene (PP) skin layers (PP/PE/PP). We assume that the LFP separator consists of 2/3PP and 1/3PE.

The separator of the NCA cell showed only **one indistinct endothermic peak** at about 130 °C. We assume that the NCA separator consists of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) membrane.

9.3.2 Tecniche sperimentali

Dopo la caratterizzazione delle batterie studiate (Tabella seguente), sono state eseguite 23 prove (16 sulle NCA e 7 sulle LFP). Le prove sono state effettuate con la stessa procedura, composta dagli stadi seguenti:

- the cell underwent a open circuit voltage (OCV) check, was charged to the selected SOC and inserted into the sample holder;
- the sample holder was attached inside a sealed reactor and the thermal ramp experiment was started (the test-rig and thermal ramp method is described in ref. 36)
- after the thermal ramp experiment gas samples were taken and analysed

Le condizioni di test sono riportate in forma di citazione nei paragrafi seguenti.

9.3.2.1 Misura dell'OCV

(Figura 55)

Each sample was fully discharged to 0% SOC (2.5 V) and then fully charged to 100% SOC (LFP: 3.5 V, NCA: 4.2 V). **The health status of the cells** was checked by comparing the measured capacities with the nominal capacity from the manufacturer. Typical OCV profiles are given

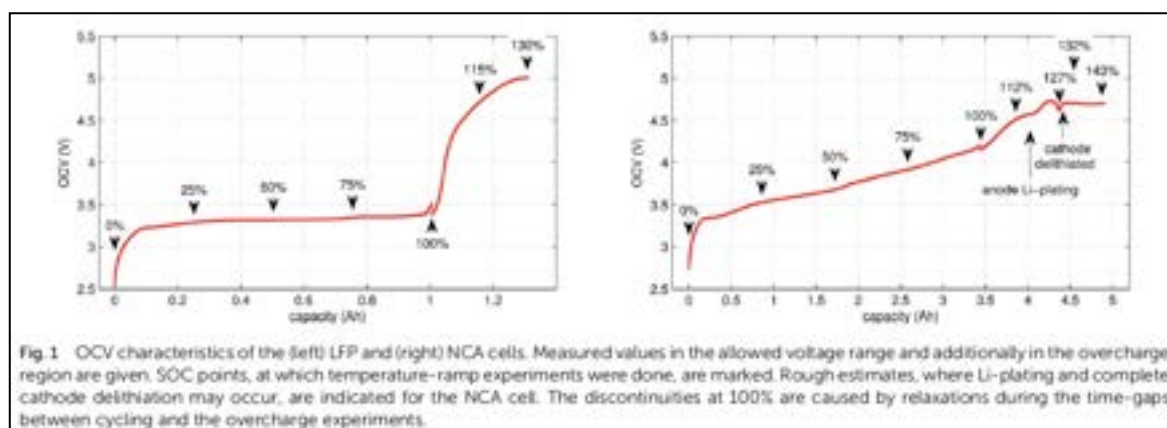


Figura 55. Misura OCV

9.3.2.2 Preparazione dei campioni

After the OCV check **the insulation foil was stripped from the cell** and the sample was weighed. Three K-type thermocouples were spot-welded to the cell housing. Then the sample was wrapped in a thermal insulation layer and inserted into the heating sleeve of the sample holder. Finally, the sample holder was installed inside the reactor, the electrical connections were made and the reactor was sealed.

Analita		Tecnica utilizzata e marca strumento	Condizioni di misura o risultati
Mass of	the anode and cathode coating	Vedi: A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltzsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler and V. Hacker, RSC Adv., 2014, 4, 3633.	
	the electrolyte		
	the current collector foils		
	the separator		
	the housing material		
solvent mass-ratios of the electrolyte and the type & LiPF ₆		it is supposed that both cells use the traditional salt LiPF ₆ with a concentration of 1.1 mol L ⁻¹ . The density of the electrolytes is estimated with 1.21 kg L ⁻¹	dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC) and methyl phenyl carbonate (MPC)
Vinylene carbonate (VC)		is a common solid electrolyte interface (SEI) improving additive. We assume that 2% of VC was added to the electrolyte.	
mole-ratios of the different transition metals and phosphor in the cathode coating			
separator foils		differential scanning calorimetry coupled with thermal gravimetric analysis (DSC-TGA, NETZSCH STA 449 C).	Separator samples were rinsed with diethyl carbonate and dried in a desiccator for 12 hours. During the test the DSC-TGA was flushed with and the heat ramp was set to 10 K min ⁻¹ .
Binder and conducting agent		Stima	
LFP particle coating			
Electrolyte and SEI			
the actual amounts of lithium containing SEI			
the actual amounts of lithium at both electrode in the various state of charge			
Misura dell'OCV			BaSyTec CTS cell test system and Heiden Power DC-source-load
Test di abuso termico			Reattore costruito dagli autori e descritto in Pubblicazione n.6
Analisi dei gas prodotti			GC, Agilent Technologies 3000 Micro GC, two columns, Mol Sieve and PLOTU equipped with thermal conductivity detector (TCD)

Tabella 20.

9.3.2.1 Carica al SOC prescelto

The cell was brought to the desired SOC by charging or discharging, starting from 100% SOC. The coulomb counting method was used for SOC calculation and the charge/discharge was stopped when the required SOC was reached. For experiments with SOC < 100% the cell was discharged outside of the reactor. For SOC > 100% the cell was overcharged inside the reactor, for safety reasons. In order to prevent cell heating, the overcharge current was set to very low values.

9.3.2.2 Test di abuso termico e ruolo del flussaggio con gas inerte

The sealed reactor was evacuated and flushed with inert gas. The heaters were turned on. The sample inside the reactor was heated slowly with a rate of 2 °C/min (NCA) or 4 C/min (LFP). Cell temperatures, gas temperatures and the pressure in the sealed reactor were recorded

Il calcolo della quantità di gas prodotta è stato eseguito secondo l'approccio già esposto in Pubblicazione n.6.

Prima di ogni esperimento, il reattore è stato flussato con gas inerte al fine di prevenire la reazione dei gas emessi dalla batteria con quelli presenti all'interno del reattore. Sono stati usati Argon o Azoto, a seconda dei casi e tenendo conto dei loro vantaggi e svantaggi:

Advantages of using Ar as inert gas: in this case N₂ is not present in the reactor. There are no reactions which can produce N₂ during thermal runaway. The only possible source of N₂ in a ventgas sample is leakage from ambient air. Therefore, the presence of N₂ (accompanied by O₂) in the GC results indicates gas leakage. The amount of Ar in the samples could not be quantified, because it was used as a carrier gas in the GC setup.

Advantages and disadvantages of using N₂ as inert gas: in this case N₂ fulfils two functions. It serves as inert gas and also as an internal standard. Since the amount of N₂ in the reactor is known ($V_{N_2} = 0.0027 \text{ m}^3$), absolute amounts of other detected gas components can be derived

$$n_i^{GC} = \frac{n_{N_2}}{r_{N_2}^{GC}} r_i^{GC}$$

from their relative GC results r_i^{GC} :

The absolute amount of vent-gas n_{GC} sum can be calculated from the GC results.

$$n_{sum}^{GC} = \sum_{i \neq N_2} n_i^{GC}$$

The amount of ventgas calculated [...] can be compared with the total amount of gas from GC results. [...]

However, there is also **one strong disadvantage of using N₂**. If leaks from ambient air occur, leaked N₂ falsifies the internal standard. Therefore, for the most experiments we used Ar as inert gas in the reactor and detected N₂ indicated gas leaks. Only in the last three experiments, after enough experience was gained, we were confident to use N₂ as the inert gas.

9.3.2.3 *Analisi dei gas emessi*

Gas samples were taken after the thermal runaway reaction.

If no thermal runaway occurred, then the gas samples were taken after the cell temperature exceeded 250 °C. The gas was analysed with a gas chromatograph system (GC, Agilent Technologies 3000 Micro GC, two columns, Mol Sieve and PLOTU). A thermal conductivity detector (TCD) was used to detect permanent gases. The GC was calibrated for H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ and C₂H₆. The GC used Ar and He as carrier gases.

9.4 Risultati dello studio

Nella Figura 56 è riportata la composizione chimica delle celle dedotta/misurata.

Nella Figura 57 si riportano i risultati dei test ovvero la caratterizzazione del comportamento ad abuso termico. Di seguito si presentano alcuni risultati delle prove, evidenziando l'intensità dei fenomeni indesiderati innescati dall'abuso termico.

Table 1 Mass split of the discharged NCA and LFP cell. Please note, that the mass ratios for the binder, carbon black, the SEI and the salt were not measured; instead rough estimates are given. The chemical formulas for the SEI are taken from literature. The composition of the separator is deduced from DSC-TGA scans. For known or estimated materials the molar mass M and the amount of material n in the cell is given. For polymers M and n of the monomers is given. In the case of CMC the average number of atoms per monomer is used. The Li fractions in the molecular formulas of the electrodes were calculated for discharged cells with consideration of the irreversible capacity loss n_{Li}^{irr} and the residual capacity n_{Li}^{res} . In addition, the maximum theoretical capacity of intercalated Li in the electrodes was calculated using Faraday's laws of electrolysis

Component	NCA cell						LFP cell					
	Mass ratio	Mass (g)	Formula	M (g mol ⁻¹)	n (mmol)	Li-capacity (A h)	Mass ratio	Mass (g)	Formula	M (g mol ⁻¹)	n (mmol)	Li-capacity (A h)
Cathode coating:												
Active material	95.0%	17.04	Li _{0.925} (Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05})O ₂	95.6	178.2	4.78	80.0%	7.73	Li _{0.882} FePO ₄	156.9	49.2	1.32
Particle coating	—	—	—	—	—	—	10.0%	0.97	C	12.0	80.5	—
Carbon black	2.5%	0.45	C	12.0	37.4	—	5.0%	0.48	C	12.0	40.2	—
Binder (PVDF)	2.5%	0.45	(C ₂ H ₂ F ₂) _n	64.0	7.0	—	5.0%	0.48	(C ₂ H ₂ F ₂) _n	64.0	7.5	—
Sum	100%	17.93					100%	9.66				
Anode coating:												
Graphite	93.5%	10.92	Li _{0.994} C ₆	72.1	151.5	4.06	93.5%	4.84	Li _{0.994} C ₆	72.1	67.2	1.80
Binder (CMC)	5.0%	0.58	(C _{7.4} H _{10.7} O _{6.4}) _n	202.1	2.9	—	5.0%	0.26	(C _{7.4} H _{10.7} O _{6.4}) _n	202.1	1.3	—
SEI, lithium fluoride	0.4%	0.04	LiF	25.9	1.7	—	0.4%	0.02	LiF	25.9	0.8	—
SEI, lithium carbonate	1.1%	0.13	Li ₂ CO ₃	73.9	1.7	—	1.1%	0.06	Li ₂ CO ₃	73.9	0.8	—
Sum	100.0%	11.67					100.0%	5.18				
Separator:												
PP	—	—	—	—	—	—	60%	0.76	(C ₃ H ₄) _n	42.1	18.0	—
PE	—	—	—	—	—	—	34%	0.39	(C ₂ H ₄) _n	28.1	13.9	—
UHMWPE	100%	0.70	(C ₂ H ₄) _n	28.1	25.0	—	—	—	—	—	—	—
Sum	100%	0.70					100%	1.15				
Electrolyte:												
SEI, polymer organic	2.0%	0.09	(C ₆ H ₆ O ₆) _n	86.1	1.0	—	2.0%	0.13	(C ₆ H ₆ O ₆) _n	172.1	0.7	—
SEI, organic	12.7%	0.56	(CH ₂ OCO ₂ Li) ₂	162.0	3.5	—	3.9%	0.25	(CH ₂ OCO ₂ Li) ₂	162.0	1.5	—
EC	17.1%	0.75	C ₃ H ₄ O ₃	88.1	8.5	—	24.8%	1.59	C ₃ H ₄ O ₃	88.1	18.1	—
DMC	49.7%	2.19	C ₃ H ₆ O ₃	90.1	24.3	—	33.0%	2.12	C ₃ H ₆ O ₃	90.1	23.5	—
EMC	5.3%	0.23	C ₄ H ₈ O ₃	104.1	2.2	—	16.5%	1.06	C ₄ H ₈ O ₃	104.1	10.2	—
PC	—	—	—	—	—	—	8.3%	0.53	C ₅ H ₈ O ₃	102.1	5.2	—
MPC	2.7%	0.12	C ₆ H ₈ O ₃	196.1	0.6	—	—	—	—	—	—	—
Salt	10.6%	0.46	LiPF ₆	151.9	3.1	—	11.5%	0.74	LiPF ₆	151.9	4.9	—
Sum	100.0%	4.41					100.0%	6.41				
Inactive components:												
Housing (metal can)		5.71						10.45				
Cathode Al foil		1.20						2.14				
Anode Cu foil		2.72						3.86				
Other components		1.05						—				
Sum		10.69						16.46				
Total sum		45.40						38.87				

Figura 56

Table 2 Results of thermal ramp experiments with NCA and LFP cells. Here SOC is the state of charge, θ_o is the onset temperature, θ_m is the maximum cell temperature during the experiment, Δm is the mass loss of the cell, n_{sum}^{ideal} is the measured amount of produced vent-gas (11) and the chemical components are those species that were detected by the GC system. Missing values could not be measured or detected. The ratios of the detected gases are given in mol%

No.	Cell	SOC (%)	θ_R (°C)	θ_m (°C)	Δm (g)	n_{sum}^{ideal} (mmol)	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)
1	NCA	0	—	302	—	65	1.7	94.6	1.6	1.6	0.3	—
2	NCA	0	160	316	4.4	52	1.8	94.7	1.9	1.2	0.4	—
3	NCA	0	160	315	4.5	55	1.2	96	1.5	1.1	0.2	—
4	NCA	0	161	214	4.4	39	0.9	96.2	1.1	1.4	0.3	—
5	NCA	0	150	243	4.4	59	0.8	96.6	1	1.3	0.3	—
6	NCA	25	150	739	5.9	67	15.5	62.7	5.5	8.7	7.5	—
7	NCA	50	140	970	8.5	157	17.5	33.8	39.9	5.2	3.2	0.4
8	NCA	75	140	955	—	217	24.2	20.8	43.7	7.5	3.3	0.5
9	NCA	100	144	904	—	273	22.6	19.7	48.9	6.6	2.4	—
10	NCA	100	138	896	20.5	314	26.1	17.5	44	8.9	2.7	0.9
11	NCA	100	136	933	20.9	244	28.5	22.7	41.5	5.9	1.3	0.3
12	NCA	112	144	—	19.2	252	25.1	18.8	48.1	5.9	2.1	—
13	NCA	120	80	929	—	281	23.5	20.8	48.7	5.4	1.6	—
14	NCA	127	80	983	—	317	28.8	16.2	46.6	6.4	1.3	0.3
15	NCA	132	80	943	17	262	25.8	18.9	49.2	4.7	1.4	—
16	NCA	143	65	1075	20.1	303	26.2	22	43.4	6.9	1.5	—
17	LFP	0	—	251	6.1	55	2.7	93.5	1.8	0.7	0.7	0.7
18	LFP	25	195	231	6.1	31	7.1	85.3	3.1	1.2	3.1	0.2
19	LFP	50	130	283	6.1	32	20.8	66.2	4.8	1.6	6.6	—
20	LFP	75	149	362	6.3	41	21.8	62.6	6.4	1.9	6.3	1
21	LFP	100	140	440	7.1	32	29.4	48.3	9.1	5.4	7.2	0.5
22	LFP	115	155	395	6.2	61	34	52.2	6.4	2.6	4.7	0.1
23	LFP	130	80	448	—	58	30.1	55.8	7.7	6.4	—	—

Figura 57

9.4.1 Celle NCA

Figura 58. Discharged NCA cells (Experiment 1–5) showed no pronounced thermal runaway characteristics. Only small unremarkable exothermic peaks were observed between 150 °C and 300 °C. The amount of gas depended on the timespan which the cells spend at increased temperature: after the initial burst plate opening of the cell housing the vent-gas was released from the cell into the reactor with an uniform rate. There was no sudden gas liberation and no violent chemical reaction. CO₂ was the major identified component of the vent-gas. Interestingly, the mass loss of the discharged cells of 4.4 g equalled to the mass of electrolyte in the cells.

The **cells with SOC ≥25%** displayed an unmistakable thermal runaway behaviour. When (partially) charged NCA cells were heated beyond a critical temperature, self accelerating exothermic reactions started and the cell temperatures suddenly increased up to maximum values in the range of 739 °C and 1075 °C. The **onsets of the exothermic reactions** were obtained from the rate plot: the temperature, where a first clear deviation towards increased temperature rate was detected, was defined as the onset temperature φ_0 .

For **NCA cells with SOC ≤100%** φ_0 was in the range between 136 °C and 160 °C.

Overcharged NCA cells (SOC > 100%) showed much lower onset temperatures between 65 °C and 80 °C. It is an important finding, that overcharged NCA cells can proceed straight into thermal runaway when heated above 65 °C.

The thermal runaway reactions were accompanied by abrupt **vent-gas releases**. Cells with higher SOC produced more vent-gas. Up to 317 mmol of gas were recorded. The gas composition depended on the SOC as well: the fractions of CO₂ decreased and the fractions of CO and H₂ increased with rising SOC. A clear trend for other detected gases (CH₄, C₂H₄ and C₂H₆) was not observed

We used N₂ as inert gas in the Experiments 13 and 14 (overcharged NCA) in the same way as in Experiment 1. [...] In other words, it is likely that the **quantitative GC results** represent the major vent-gas components for over-charged cells and that only smaller amounts of gas may be missing.

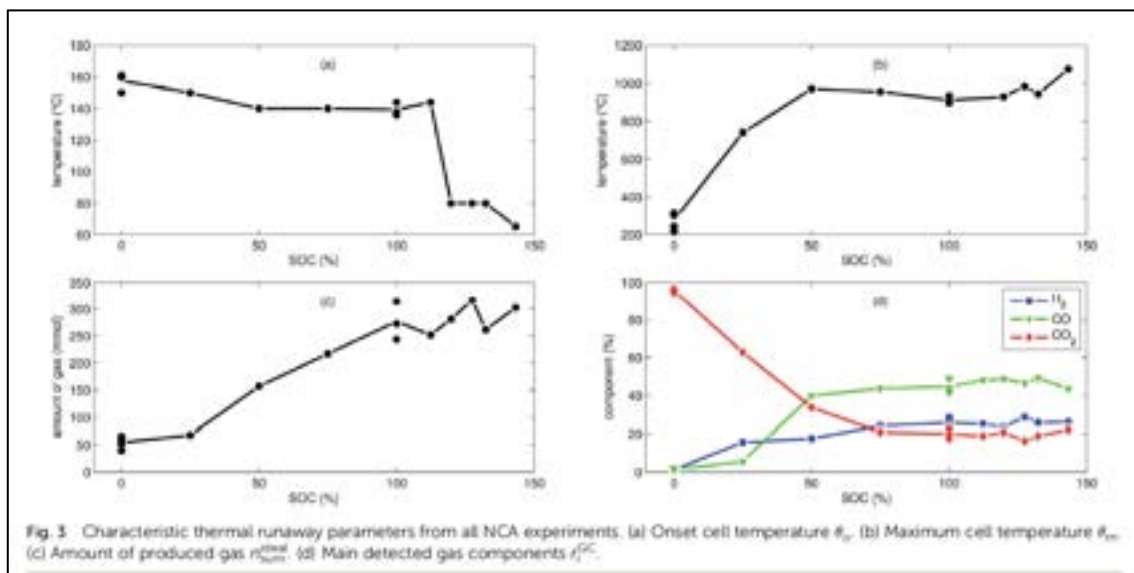


Figure 58

9.4.2 Cella LFP

Figura 59. The discharged LFP cell (Experiment 17) showed a behaviour similar to discharged NCA cells. Exothermic reactions could not be detected. After the initial burst plate opening of the cell housing, the amount of gas increased evenly over time as the cell was heated. For the discharged cell, the GC registered essentially only CO₂. We suspect that the GC could not detect all gas components that were produced by the discharged cell: similar to Experiment 1 with a discharged NCA cell, significant amounts of gas may be missing in the GC results, simply because the used GC equipment was not capable of detecting them.

First mild exothermic reactions were seen for a cell that was **charged to 25% SOC**. The reactions were not strong enough to evolve into a distinct thermal runaway. Vent gas was produced continuously with time, likewise to the experiments with discharged cells.

LFP cells charged to SOC ≥ 50% showed pronounced thermal runaway reactions. Increasing SOC caused increasing maximum temperatures during thermal runaway. The maximum temperatures ϑ_m ranged from 283 °C to 448 °C.

The onset temperature ϑ_o was about 140 °C for **cells between 50% SOC and 100% SOC**.

The cell overcharged to 130% SOC showed a exothermic reaction already at 80 °C. In contrast to overcharged NCA cells, the initial exothermic reaction of the overcharged LFP cell could not sustain a full thermal runaway. The overcharged LFP cell proceeded into thermal runaway only after it was heated by the heating sleeve beyond 140 °C.

The **amount of gas** n_{sum}^{ideal} ranged between 31 mmol and 61 mmol and showed no clear dependence on the SOC. With increasing SOC the relative composition of the detected gases changed to lower CO₂ and higher H₂ fractions. The fractions of CO (max. 9.1%) were lower than for NCA cells.

The **mass loss** of the LFP cells ranged from 6.1 g to 7.1 g and is comparable to the amount of electrolyte (6.5 g) in this cells.

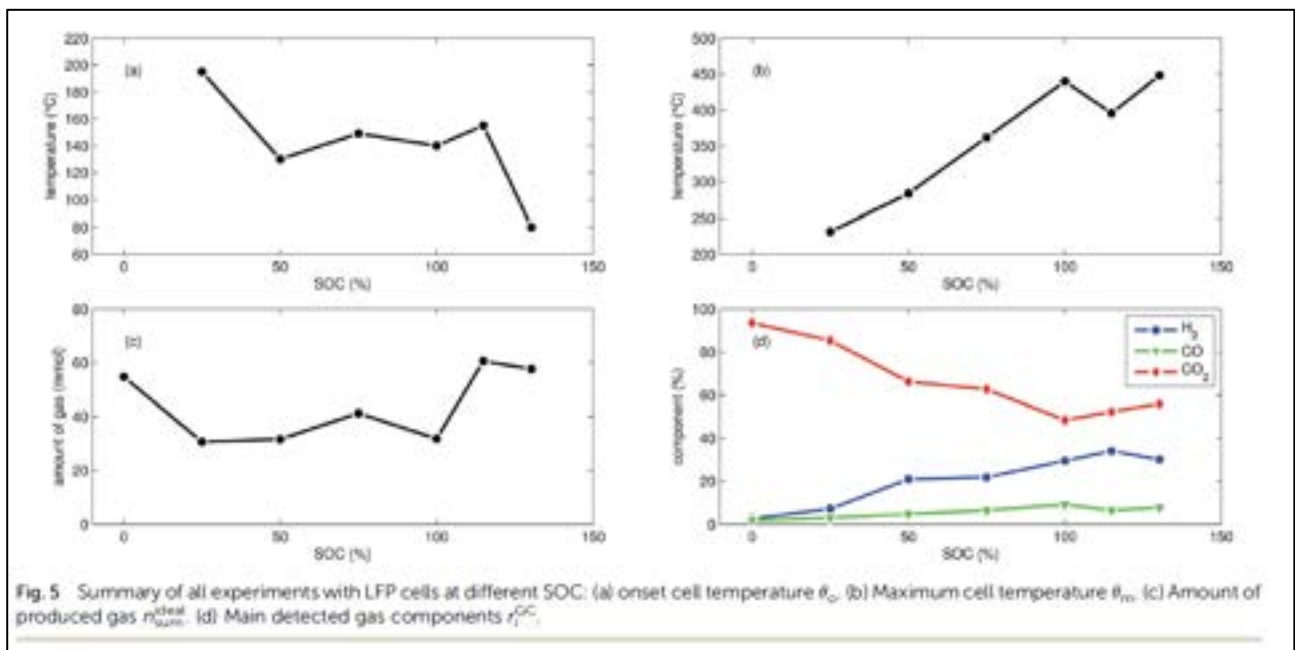


Figura 59

9.4.3 Reazioni non desiderate

Vengono descritti i meccanismi delle principali reazioni indesiderate e i modelli del runaway delle celle con l'attribuzione quantitativa di moli di reagenti coinvolte nelle reazioni indesiderate.

Le reazioni descritte sono le seguenti:

1. Oxygen release from cathode material
2. Exposure of lithium by the anode
3. Typical chemical reactions: list of probable degradation reactions which may take place during thermal runaway
4. Alternative CO₂ producing reactions

Tabella 21

	NCA	LFP
Oxygen release from cathode material (il comburente)	$\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_x(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_{2+x} + \frac{1}{2}(1-x)\text{O}_2$	$(1-x)\text{LiFePO}_4 + x\text{FePO}_4 \rightarrow (1-x)\text{LiFePO}_4 + x\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \frac{1}{4}\text{O}_2$
	SOC 100% → 69,2 mmoli SOC 0% → 6,7 mmoli	non calcolato
Exposure of lithium by the anode (formazione di Litio metallico)	The amount of released Li depends on SOC of the battery: on the anode side graphite particles can defoliate and expose intercalated Li at temperatures above 230 °C	
	Li at SOC 100% → 126.2 mmol Li at SOC 0% → 1.24 mmol	non calcolato
Typical chemical reactions	The most significant chemical reactions may be reactions with O ₂ and Li: partially delithiated cathodes release O ₂ and partially lithiated anodes release Li at elevated temperatures. Other reactions:	
	Combustion of the carbon black (conducting additive) or anode graphite	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$
	Water-gas shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
	Oxidation of exposed Li with water	$2\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Li}_2\text{O}$
	Endothermic decomposition of liquid lithium carbonate (at high temperatures, Mp 720 °C) with carbon black	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}$
	hydrolysis of the hexafluorophosphate salt	$\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HF} + \text{LiF} + \text{POF}_3$ $\text{POF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}(\text{OH})_2 + 2\text{HF}$
Alternative CO₂ producing reactions	The maximum amount of CO ₂ generated from purely thermal decomposition of the electrolyte solvents (28)–(30) is only limited by the amount of available electrolyte.	From SEI decomposition From Electrolyte decomposition catalysed from PF5 coming from LiPF6 decomposition

9.4.4 Le due chimiche a confronto

Figura 60.

		LFP	NCA
Voltage (50% SOC)	V	3.32	3.68
Nominal capacity	A h	1.1	3.35
Cell mass	g	38.87	45.40
Max continuous discharge	A	30	6.7
Cycle life		>1000	>300
Min. SOC for a pronounced thermal runaway	%	50	25
Onset temperature θ_o (100% SOC)	°C	140	139
Max. temperature θ_m (100% SOC)	°C	440	911
Produced gas $n_{\text{sum}}^{\text{ideal}}$ (100% SOC)	mmol	32	277
Detected CO ₂ (100% SOC)	%	48.3	20.0
Detected CO (100% SOC)	%	9.1	44.8
Detected H ₂ (100% SOC)	%	29.4	25.7
Impact of overcharge		Weak	Strong

Figura 60

9.4.5 Conclusioni

Trascrivo le conclusioni dello studio così come presentate dagli autori:

(1) *The cell material and cell design (e.g. high energy density vs. high power density) have a high influence on the maximum cell temperature and on the released gases in thermal runaway conditions (Table 10). Charged NCA cells showed a drastic thermal runaway behaviour. NCA cells could reach maximum temperatures of 1075 °C and they released up to 317 mmol of gas (equal to 7.1 L at standard conditions). Charged LFP cells exhibited a less pronounced thermal runaway: maximum cell temperatures as high as 448 °C were observed and the LFP cells released up to 61 mmol of gas.*

(2) *Discharged cells showed no thermal runaway upon heating up to about 250 °C. Both cell types needed to be at least partially charged in order to go into thermal runaway.*

(3) *The severity of the thermal runaway increased with increasing SOC.*

(4) *The thermal runaway reactions produced high amounts of CO, H₂ and CO₂ thus making the gas flammable and potentially toxic. The gas composition depended on the cell type and SOC. NCA cells produced more CO and H₂ than LFP cells. Discharged cells generated mainly CO₂. Increased SOC led to increased amounts of CO and H₂.*

(5) *The SOC and the cell type had less effect on the onset temperature, as long as no Li plating occurred. Overcharge may cause metallic Li deposition on the anode which compromises the thermal stability. The onset temperature of overcharged cells decreased dramatically from 140 °C to values as low as 65 °C!*

(6) In three experiments, the absolute amounts of gases from NCA cells were quantified. It is shown, that it is theoretically possible to explain the absolute amounts of the measured gases with a set of chemical degradation reactions and with known amounts of initial material in the cell.

(7) We think that the main reactions in charged cells are combustion of carbonous material and Li oxidation. Both are strong exothermic reactions which contribute to the energy release during the thermal runaway of a Li-ion battery. The amounts of O₂ and Li available to degradation reactions depend on the SOC as well as on the amount and type of active cathode and anode material. Higher SOC increases the O₂ release of the cathode and the amount of intercalated Li in the anode. In over-charged cells these amounts increase further and deposition of highly reactive metallic Li may occur on the anode.

(8) It is proposed that both, the cathode and anode side participate in the reaction system. Therefore experiments with only one electrode may not cover the full picture.

Open questions concerning the safety of Li-ion batteries remain. The industry needs scaling rules to evaluate the safety of large battery systems with hundreds of cells based on results of misuse experiments with individual cells. Many test results exist for small 18650 cells but we think that more effort must be made to understand the thermal runaway behaviour of large cells with capacities as high as 60 A h. It is yet to prove, if specific amount of gas and heat are the same for small and large cells. The risks of fire and toxicity (including HF) of vent gas must be quantified for real life applications.

Our future work in the next three years will include (a) additional testing of 18650 cells in an improved test rig, (b) experiments with large automotive Li-ion cells in a new large test rig, (c) bottom up thermodynamic calculations of the chemical reaction systems and (d) top down FEM simulation of failure propagation and the reaction kinetics in large battery packs.

10 Pubblicazione n.10³⁴, 2016

10.1 Obiettivi dello studio

Lo studio mette a confronto la tolleranza ad abuso dei celle LFP con celle NCO allo scopo di verificare se lo stato attuale delle conoscenze può garantire l'utilizzo in sicurezza di queste tecnologie nel settore EV. Vengono indagati i fenomeni di *runaway* e di esposizione al fuoco e le emissioni di fumi tossici e i risultati discussi sia a livello di singola cella che a livello di sistema di accumulo per veicoli.

Esso segue lo studio recensito al Capitolo 7 e propone, nell'Introduzione, la disamina di incidenti che hanno coinvolto veicoli elettrici o ibridi: tra questi gli autori osservano quelli riportati dai *mass media* e quelli che, pur essendo di interesse, sono "passati in secondo piano". Gli incidenti passati in rassegna sono occorsi a: Tesla Model S (EV), Fisker Karma plug-in hybrid EV (PHEV).

Besides the few incidents in electrified vehicles, incidents have occurred in other situations.

The Boeing 787 Dreamliner Li-ion battery fire incidents in 2013–2014 [12], as well as serious accidents on cargo airplanes involving Li-ion batteries in the cargo hold, have increased the awareness of the safety risks associated with this type of battery [13]. In 2016, the Federal Aviation Administration (FAA) warned that there is a risk of catastrophic aircraft loss if a Li-ion battery fire or explosion occurs in the cargo hold since existing fire suppression systems cannot control such a fire [14]. As a consequence, the ICAO Air Navigation Commission (ANC) has issued strict regulations, effective 1 April 2016, for the transportation of Li-ion batteries as cargo on passenger aircraft [15].

Gli autori sostengono che è necessario immettere sul mercato veicoli sicuri, non solo per le persone che li usano o che si trovano nel loro intorno, ma anche per evitare danni all'ambiente, alla proprietà e , quindi danni economici, aderendo al concetto di "Loss Prevention" a cui anche facciamo normalmente riferimento. E sottolineano:

The EV has the potential to be safer than conventional combustion engine cars, simply because the main fire source, gasoline/diesel, is removed

Dalle Conclusioni dello studio si citano le seguenti considerazioni, molto utili per chiarire gli obiettivi dello studio stesso:

There is relatively good knowledge about the safety risks and safety devices used in consumer cells. Using Li-ion in the automotive sector puts higher demands on the battery since the batteries are significantly larger and have harsher environmental conditions, e.g., vibrations, humidity, larger temperature variations. The different Li-ion chemistries show diverse hazards where the LFP is less reactive but safety measures are still needed for all Li-ion batteries.

*A high level of safety is achieved by **adding several safety layers from the cell to vehicle level**; however, the risk for a cascading fire in a complete battery pack starting from a single cell is not yet well studied, and the knowledge about possible counteractions is thus also limited.*

³⁴ Fredrik Larsson, Petra Andersson and Bengt-Erik Mellander, "Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests". 11 April 2016, Batteries 2016, 2, 9; doi:10.3390/batteries2020009 (www.mdpi.com/journal/batteries).

Sometimes things go wrong even though smart safety strategies are used. The exploded cylindrical cell due to a cell vent malfunction showed this and underlines the importance of using many safety layers.

The toxic gas emissions from Li-ion batteries, e.g., HF and POF₃, can pose a serious risk for a person. A replacement of the Li-salt LiPF₆ to a non-fluorine salt and change of fluorine binder could resolve this risk.

Intense research is ongoing in this field, but the required properties for a Li-ion battery in EVs are complex and demanding.

Lo studio mette in evidenza che la sicurezza di un veicolo elettrico o ibrido deve essere implementata intervenendo sui vari livelli di protezione in esso presenti e propone un “modello a cipolla” della sicurezza (Figura 61), del quale occorre tenere conto sia nel *Risk Assessment* che nella progettazione degli interventi di prevenzione, protezione ed emergenza:

High battery safety is accomplished by using many layers of actions of various safety techniques. Figure 16 shows the safety onion with examples of diverse safety actions used to ensure a low probability for fault, and to minimize the consequences of a fault. First, the cell chemistry is essential since this is the basis of the thermal stability. Second comes the cell design and packaging. In principle, there are three main levels: cell, battery system and vehicle.

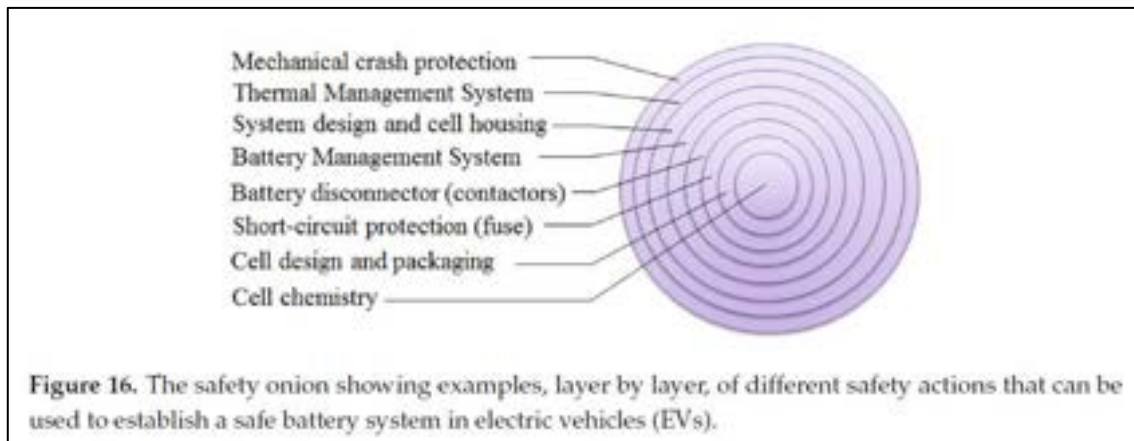


Figura 61

10.2 Approccio sperimentale

Il lavoro sintetizza i risultati provenienti da studi precedentemente pubblicati dagli autori e di atti di convegni.

L'approccio sperimentale è più compiutamente descritto nei lavori del 2014³⁵, come anche i risultati.

- ³⁵ Larsson, F.; Mellander, B.-E. Abuse by external heating, overcharge and short circuiting of commercial lithium-ion battery cells. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1611–A1617. Recensito come Pubblicazione n.7.
- Larsson, F.; Andersson, P.; Blomqvist, P.; Lorén, A.; Mellander, B.-E. Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests. *J. Power Sources* **2014**, *271*, 414–420.

I test di abuso effettuati sono: *overcharge, short circuit, propane fire test and external heating test (oven)*: vengono utilizzati sistemi di prova in uso nel *Fire Engineering* e diversi da quelli finora presentati in questo RT.

Per le batterie esaminate, sono stati determinati l'HRR e il THR. Nel *propane fire test* è stata misurata la quantità di gas tossici (come HF) a diversi stati di carica iniziale.

It was found that in a fire, cells with higher state of charge (SOC) gave a higher heat release rate (HRR), while the total heat release (THR) had a lower correlation with SOC. One fire test resulted in a hazardous projectile from a cylindrical cell.

Sono state esaminate batterie con diversa forma, utilizzando i dati caratterizzanti delle Specifiche Tecniche. Le batterie sono commerciali, hanno una durata diversa ed alcune avevano già lavorato.

Sono stati indagati i meccanismi di funzionamento dei dispositivi di sicurezza presenti a livello di cella e il loro intervento in condizioni di abuso.

10.3 Materiali e tecniche

10.3.1 Materiali

Le celle esaminate sono presentate in Figura 62, mentre in Tabella 22 sono riportate le loro specifiche tecniche.



Figura 62. Le celle testate. Le immagini non sono in scala.

Tabella 22. Specifiche tecniche delle celle studiate

Cell	Nominal Cell Capacity (Ah)	Nominal Cell Voltage (V)	Cathode/Anode	Cell Packaging	Test Type Presented in This Paper	Initial SOC (%)
EiG ePLB-F007A	7	3.2	LFP/carbon	Pouch	Propane fire, overcharge	0-100
Lifetech X-1P	8	3.3	LFP/carbon	Cylindrical	Propane fire	100
European Battery	45	3.2	LFP/carbon	Pouch	Short circuit, overcharge	100
Samsung ICR18650-24F	2.4	3.6	Cobalt based/carbon	Cylindrical	External heating (oven)	100
EVE F7568270	10	3.2	LFP/carbon	Pouch	Overcharge	100
GBS LFMP40Ah	40	3.2	LFMP/carbon	Prismatic	Overcharge	100

Cylindrical cells have a spirally wound layers inside an outer metal cylinder.

The **soft-can prismatic cell** has a block shape and an outer cell packaging made of plastic material, in contrast to the hard-can prismatic cell, which has an outer metal packaging

In the **pouch cell**, the layers are stacked on top of each other and sealed by an aluminum-polymer bag. The pouch cell is often called a coffee bag cell or a **polymer cell**. Figure 1 shows an X-ray photo of the EiG pouch cell. The layered structure is clearly visible, where the white-/gray-colored layers are the separator (Figura 63)

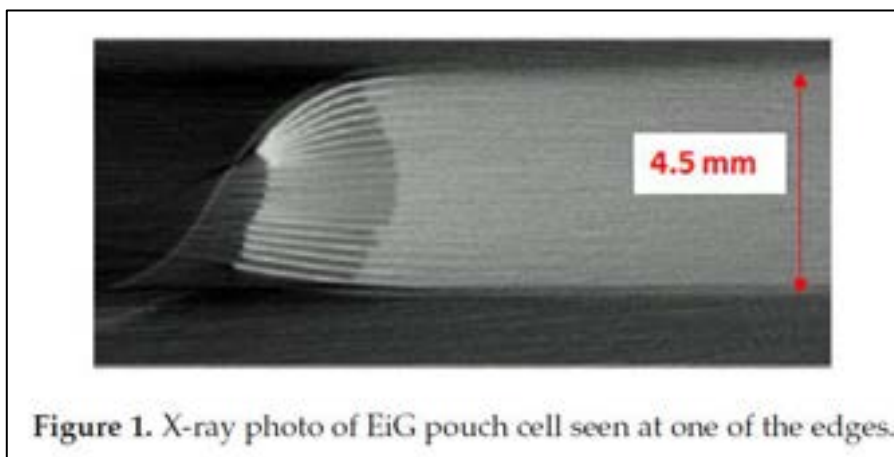


Figura 63

Questa immagine ci da due informazioni: 1. è efficace l'uso dei raggi X per indagare la struttura interna di una batteria; 2. gli strati di materiali attivi, in questo caso convergono verso il bordo della "bustina" e sono sottoposti ad una deformazione meccanica non permanente che, a parere della scrivente, può costituire un punto di debolezza.

10.3.2 Tecniche sperimentali

Le tecniche sperimentali sono state riassunte in Tabella 23.

Tabella 23

Apparecchiatura	Test	Marca dello strumento
Impiego di radiografie RX	Struttura interna delle celle	
Ciclatore o dispositivi specifici messi appunto nel laboratorio	Monitoraggio dello stato di carica e carica al SOC desiderato	Digatron battery test equipment or an ordinary laboratory power aggregate
Forno termostato	Prova di runaway	Binder FED 115
type K thermocouples	Misura di T e V	
Telecamera	Ripresa dei test	
Single burning item apparatus	Test di Partecipazione al fuoco	Conforme allo standard EN13823 ³⁶
Calcolo	HRR	Metodo del Consumo di O ₂ , corretto per la CO ₂

³⁶ Test method EN 13823 – SBI, fire technical testing of building products - See more at: https://www.sp.se/en/index/services/firetest_building/firetest_bu%C3%ADding/EN_13823_SBI/Sidor/default.aspx#sthash.GdZWcabn.dpuf

10.3.2.1 Pre-carica al SOC desiderato

The initial state of charge (SOC) level of the cells was achieved by charge/discharge procedures using a Digatron battery test equipment or an ordinary laboratory power aggregate. The cells had not been used prior to the measurements, but had different calendar ageing. The EiG and Lifetech cells had approximately two to three years of calendar aging, while the European Battery cells were less than six months old and the Samsung, EVE and GBS cells were about one year old.

10.3.2.2 Prove di runaway su una Samsung 18650 laptop cell

Thermal runaway was studied using the external heating abuse test for a commercial 18650 laptop cell that is produced in large quantities by Samsung. The cell was fastened to a brick and placed inside a thermostatically controlled oven, the Binder FED 115, and **heated up in about 1 h to the thermal runaway temperature**. The **cell voltage and the cell surface temperature** (measured by four type K thermocouples) as well as the **oven air temperature** (measured with one type K thermocouple) were measured with 1 Hz. [Figure 3](#) shows the cell voltage and the differential temperature, ΔT , as a function of the oven temperature. The differential temperature is the difference between the average cell surface temperature and the oven temperature (Figura 64).

Before the thermal runaway, the **cell voltage breakdown occurs due to melting of the separator, an endothermic process** which is observable as a small local decrease of ΔT . ΔT has negative values up to 220 °C due to higher oven temperature than cell temperature, while the **thermal runaway occurs at 220 °C**. The cell surface temperature increases to close to 800 °C (ΔT above 500 °C), with a maximum rate of around 5000 °C/min.

Observations from the **video recording** showed that **the thermal runaway is accompanied with a pressure wave**³⁷ (i.e., shaking the video camera) and instant ignition.

The duration of the fire is approximately 1 min.³⁸

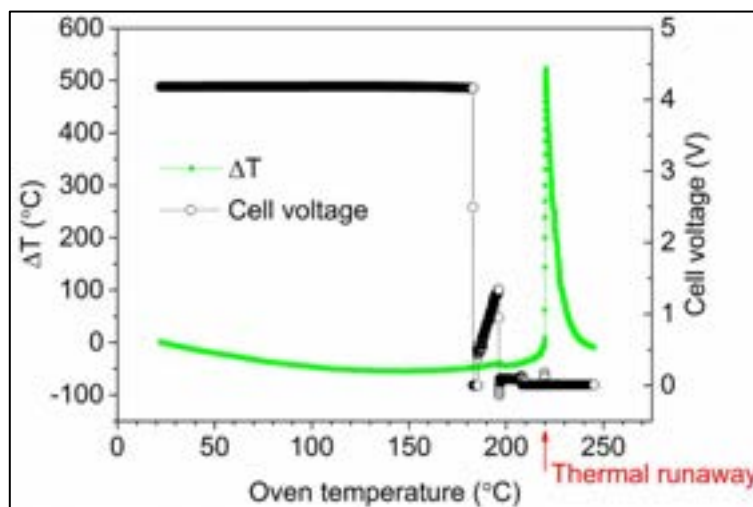


Figura 64

³⁷ Quantificare le caratteristiche dell'onda di pressione

³⁸ L'incendio è rapidissimo.

10.3.2.3 Prove di partecipazione al fuoco SBI EN 13823

Viene utilizzato un Sistema di prova *Single burning item* (SBI) conforme allo Standard EN13823. Nella procedura di prova

Building products, except for flooring materials, are exposed to thermal heat from a gas burner.

A large and a small wing are mounted in a right angle and create a corner.

*A gas burner with a heat release rate of 30 kW is located in the corner during testing. The test time is 21 minutes. The **combustion gases are collected through a hood where heat release rate and smoke production are measured.***

I campioni di materiali possono arrivare alle dimensioni di 1.00 m x 1.50 m (*long wing test*). In Figura 65 e in Figura 66, lo schema di apparecchiatura attrezzata per le prove su batterie e in Figura 67 si può notare l'allestimento della prova su un "fornello" appositamente realizzato. Il sistema di prova è realizzato in base allo standard EN 14390 *Room corner* e le misure della camera di prova riportate in Figura 68.

A 15 kW propane burner was placed underneath the cells and was ignited 2 min after the start of the test.

*Tests were performed on **EiG and Lifetech cells**. **Five cells were tested at the same time**. The EiG cells were fastened together with steel wire, while the Lifetech cells were placed inside a protection box made of walls of non-combustible silica board and steel net at the bottom and top. Additionally, a secondary layer of steel net was used at the top, nailed to the wire grating to protect from hazardous projectiles (Figure 5).*

***A blank test was conducted at the beginning of each test day** in order to make a blank for the gas analysis and to measure the burner influence on the heat release rate (HRR).*

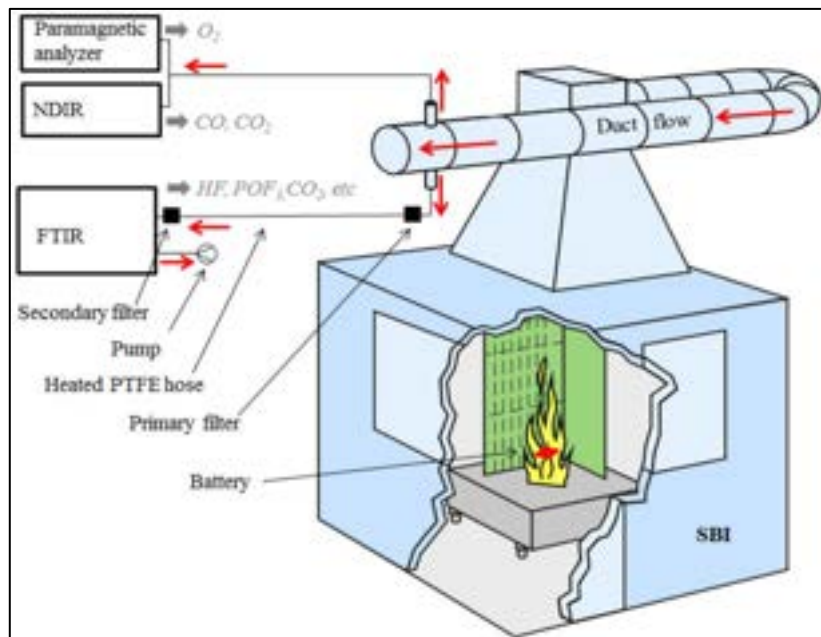


Figura 65. SBI equipaggiato per prove batteria

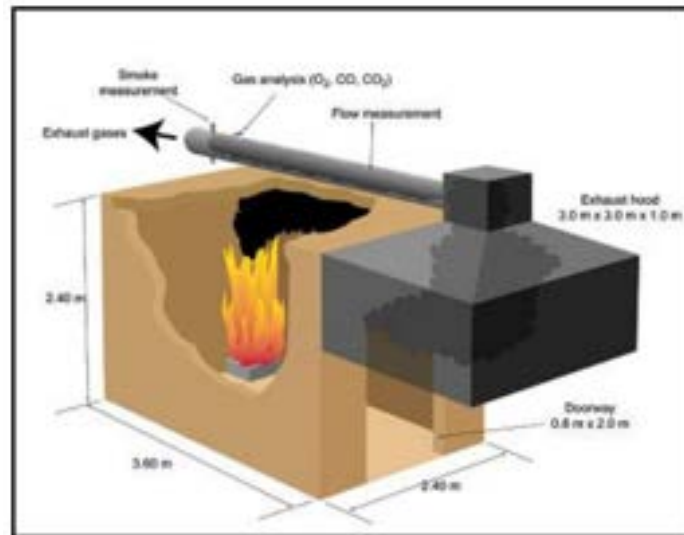


Figura 66. Room Corner (https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/6379/2107408.pdf)

10.3.2.4 HRR

HRR values were calculated by the oxygen consumption method and corrected for CO₂.

For the measured HRR the combined expanded uncertainty is +/-5 kW.

10.3.2.5 Analisi dei gas

The gases from the fire were collected in the duct flow as seen in [Figure 4](#).

In the tests of **EiG cells with 100% SOC** a duct flow of 0.6 m³/s was used, while for the other tests of **EiG cells and for the Lifetech cells**, the flow was decreased to 0.4 m³/s **in order to increase emission concentrations**.

A heated (180 °C) sub-flow was taken out to the **Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) with an Antaris IGS analyzer (Nicolet)**, with a gas cell (heated to 180 °C), that measured gases, e.g., hydrogen fluoride (HF). Each test used a fresh primary filter (heated to 180 °C) which was analyzed for fluoride content after the test. All fluoride found was assumed to be in the form of HF. The detection limit was 2 ppm for HF. For a detailed description of the experiment, see Larsson et al. [\[4\]](#) and Andersson et al. [\[19\]](#).

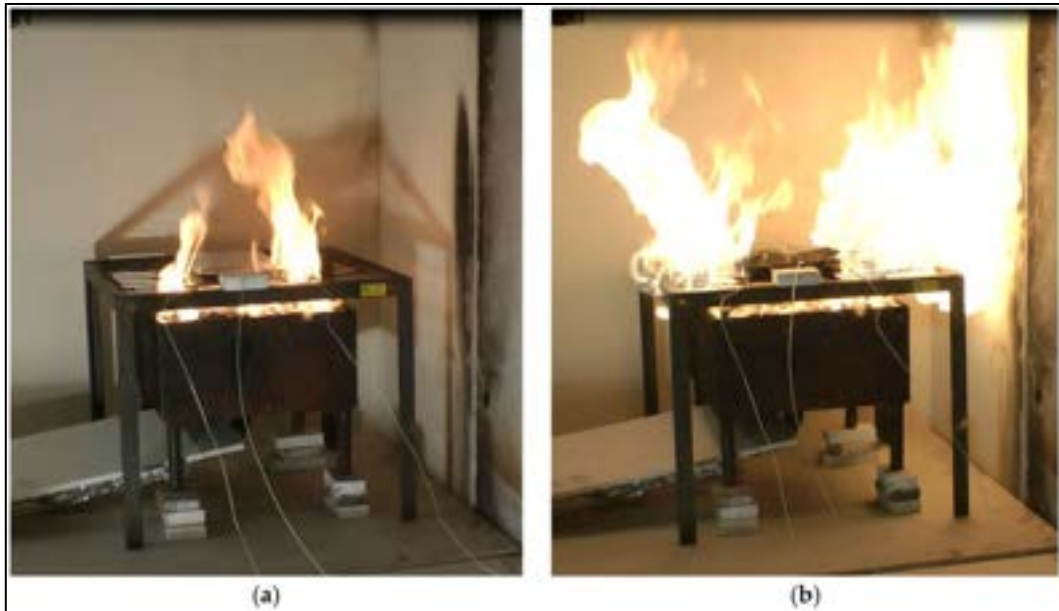


Figura 67



Figura 68. Preparazione dei campioni per le prove di incendio. La figura di destra proviene da ³⁹ Larsson e altri, 2014

10.4 Risultati dello studio

La Figura 69 mostra l'andamento dell'HRR in funzione del SOC di un gruppo di 5 celle soft pouch EiG 7 Ah LFP. In Figura 70 è presentato un caso di esplosione, *outburst*, **avvenuto per le celle Lifetech**.

The HRR for various SOC levels for a five-cell-pack of EiG cells is shown in Figure 6. A strong dependence between SOC and HRR can be observed, and lower SOC values result in lower HRR peaks. For a 100% SOC, there are rapid heat releases and outbursts, one per cell, while no outburst or HRR peak can be seen for cells with a lower SOC. For an example of an outburst see Figure 7.

³⁹ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314012828>

The total heat release (THR) has a relatively low dependence on SOC and was roughly 8 MJ for the five-cell-pack, corresponding to 6.5 MJ/kg battery cell. Ribière et al. [5] found, based on an 11 Wh pouch cell with LiMn_2O_4 (LMO) cathode, a heat of combustion of 4 MJ/kg, which is in the same order as that measured in our study.

The nominal energy content of the five-cell-pack is 112 Wh. Electrified vehicles typically have 10–30 kWh of batteries, and an extrapolation of our values to the energy released for this size of battery pack gives a THR of 700–2100 MJ, which corresponds to a fire of about 20–50 L of gasoline

Le batterie cilindriche possono dare luogo ad “effetto proiettile” (Figura 71):

Batteries can also cause projectile risks, which was demonstrated in one of the fire tests. Even though the cells were equipped with a safety valve, this did not prevent the explosion of one of the five Lifetech cylindrical cells as shown in Figure 8. Material from the cell interior was expelled while the cell moved backwards with a clear bang and a pressure wave formed a crater in the bed of small stones in the propane burner. No visual flaws of any kind could be observed for any of the five Lifetech cells before the test.

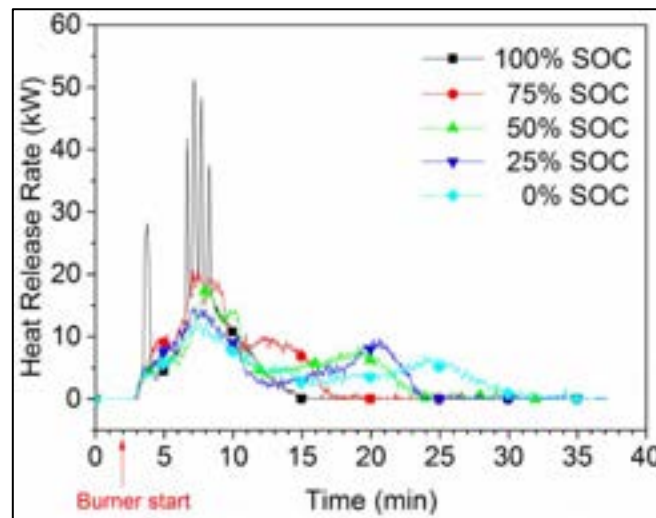


Figura 69. HRR per il gruppo di 5 celle (pouch cells) EiG 7 Ah misurato con la tecnica Single Propane burener a vari SOC

Figure 9. Photos of the exploded Lifetech cell during tear-down: (a) the exploded cell and part of the protection box and two adjacent cells; and (b) exploded cell alone.



Figura 70

Figure 8. Photos of the exploded Lifetech cell in the protection box after the fire test at 100% SOC with external propane burner: (a) seen from the side of the box; and (b) close up of bottom of the box.



Figura 71.

10.4.1 CID e PTC

A number of safety mechanisms are often included in 18650 cells used in consumer products for low voltage systems, like: CID e PTC (Figura 72):

Figure 11. X-ray photo of an 18650 cell with the positive temperature coefficient (PTC) and current interrupter device (CID) marked.

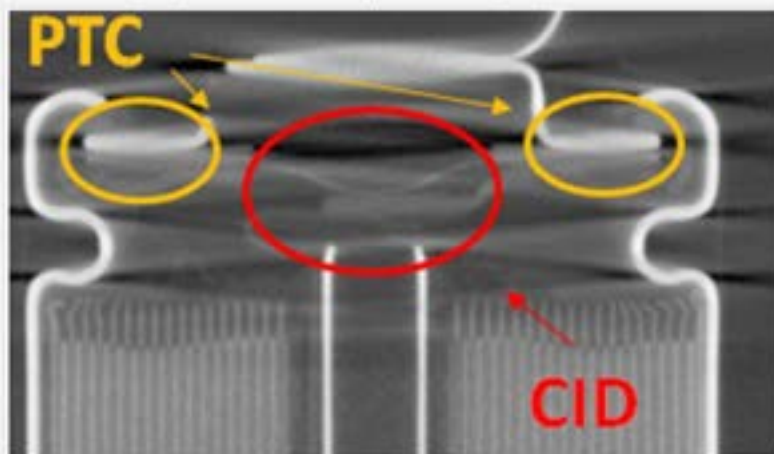


Figura 72

The **CID** is a disc which is part of the current pathway. In case of overpressure in the cell, the CID is mechanically released due to the pressure, letting the cell go into open circuit mode. The CID is typically activated at a predesigned stage, before the cell can go into thermal runaway, by using shutdown additives. **Positive temperature coefficient (PTC)** is another safety mechanism, which protects the cell by rapidly increasing the resistance in the current pathway when triggered by an overtemperature, significantly lowering the current passing through the cell.

The CID and PTC do not work that well in battery systems with multiple cells that are electrically connected in a series and thereby at a higher voltage⁴⁰, e.g., in batteries used in electrified vehicles.

10.4.2 Separatore con effetto shutdown

Shutdown separators are widely used in commercial Li-ion batteries as a safety protection for some abuse situations, e.g., overcharge and short circuit. [...]The use of shutdown separators in large battery systems has shown not to have the same safety benefits as in small batteries, since the higher battery voltage in cases where many cells are electrically connected in a series, as with EV batteries, for example, can lead to separator breakdown⁴¹

In effetti, gli autori confrontano, mediante prove DSC, il separatore in PP e un separatore con effetto *shutdown* in PE-PP: il PE fonde a 130 °C, mentre il PP intorno ai 160 °C. ne risulta che il separatore con effetto *shutdown* fonde ad una temperatura intermedia, questo comporta che il dispositivo non funziona nei casi di velocità di autoriscaldamento troppo elevata:

when the current is interrupted too late or when the cooling is poor due to the battery system design. In those cases, the melting temperature of the second layer of PP, around 160 °C, can be reached, leading to the total disintegration of the separator, followed by an internal cell short circuit.

10.4.3 Overcharge

Li-ion cells for EV typically use cells which have higher quality manufacturing, more pure raw materials and safer chemistry such as the LFP, which can withstand abuse better [3]

Figure 13 and Figure 14 (Figura 73 e Figura 74) show 2C-rate overcharging of four LFP-based cells with a capacity between 7 Ah and 45 Ah. The GBS cell has a cathode of LFMP, i.e., LFP with manganese. The charger voltage was max 15.3 V and the charger was started after 1 min and was active during the complete test; however, for the overcharge of EVE, the charger was switched off at around 17 min, as seen by the voltage drop in Figure 14. The temperatures reached less than 80 °C, well below the onset temperature of the thermal runaway. However, the cells swell and gases are emitted.

Four European battery cells were tested and the result from one of them is shown in Figure 13 and Figure 14. (In fact, one of the European Battery cell unexpectedly caught fire. A situation of an overcharge abuse in the field might occur in case of a failure in the battery management system (BMS). High charge currents can occur, e.g., during fast charging or during braking (recuperation) of an EV, which makes those cases especially sensitive to errors in the overcharge protection.

In principle, the consequences for overcharging of LFP cells are less dramatic than for other Li-ion chemistries, but the temperature increase starts at a lower state of overcharge.

⁴⁰ Jeevarajan, J. Safety of Commercial Lithium-Ion Cells and Batteries. In *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*; Pistoia, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; Chapter 17; pp. 387–407.

⁴¹ Orendorff, C.J. The role of separators in lithium-ion cell safety. *Electrochem. Soc. Interface* **2012**, 2012, 61–65.

Figure 13. Overcharge tests of LFP and LFMP cells, with charge current of 2C-rate, showing average cell surface temperature development.

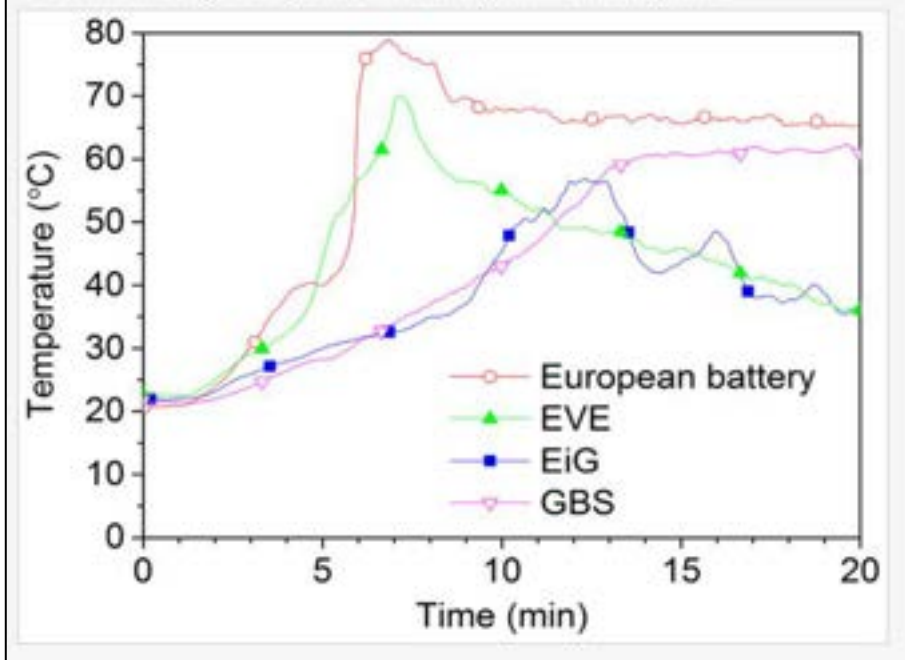


Figura 73

Figure 14. Overcharge tests of LFP and LFMP cells, with charge current of 2C-rate, showing cell voltage (solid lines) and SOC development (dashes lines). SOC is calculated by cumulative integration of the measured current and time, divided by the nominal capacity.

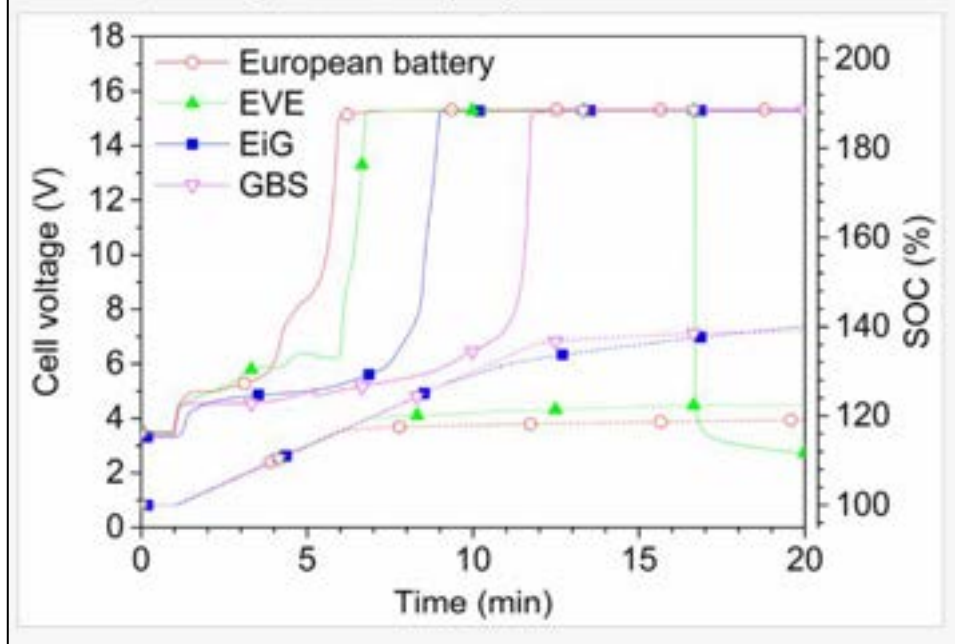


Figura 74

10.4.4 Corto-circuito

In the case of a short circuit of a Li-ion battery, the current can be very high.

A measurement of a low-ohmic short circuit on a single pouch cell from European Battery is shown in Figure 15.(Figura 75). The short circuit peak current is close to 1100 A and then lowered to a plateau of about 700 A. High currents generate a lot of heat, but for this cell the average temperature increase is only about 5 °C since the short circuit is stopped when the positive terminal burns off from the cell.

In the case of a large battery pack with cell terminals that do not burn off, the current and the generated heat can be substantial, and in the case of burnt off terminal tabs the flames might ignite vented flammable battery gases or plastic parts inside a battery system.

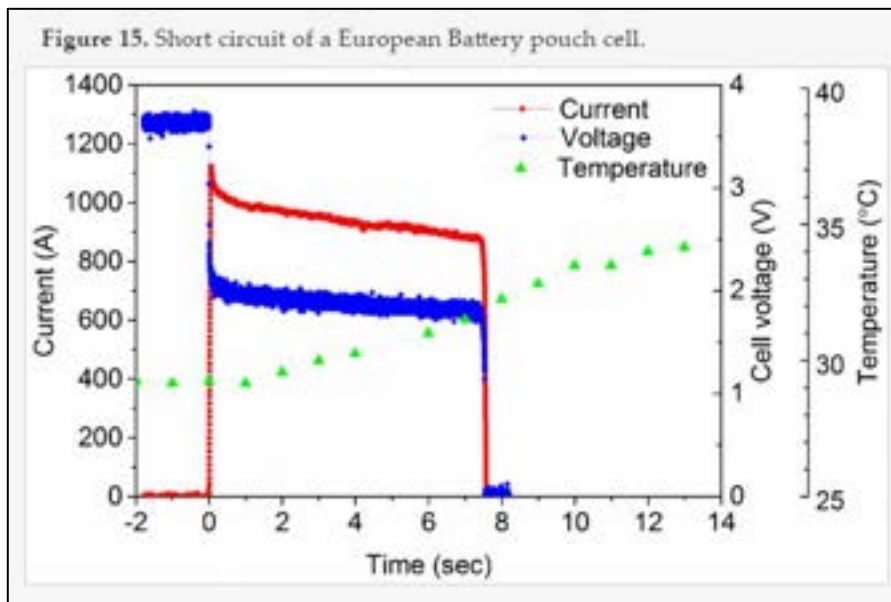


Figura 75