



Ricerca di Sistema elettrico

Operazioni di ricarica di veicoli elettrici: la misura dell'HRR per la modellazione delle distanze di sicurezza

Paola Russo, Maria Luisa Mele

OPERAZIONI DI RICARICA DI VEICOLI ELETTRICI: LA MISURA DELL'HRR PER LA MODELLAZIONE DELLE DISTANZE DI SICUREZZA

Paola Russo, Maria Luisa Mele (Sapienza Università di Roma, Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: EFFICIENZA ENERGETICA E RISPARMIO DI ENERGIA NEGLI USI FINALI ELETTRICI E INTERAZIONE CON ALTRI VETTORI ENERGETICI

Progetto D.7: MOBILITÀ ELETTRICA SOSTENIBILE

Obiettivo: Tecnologie e infrastrutture di ricarica (in particolare veloce) di veicoli elettrici, dimensionamento in funzione della diffusione della mobilità elettrica – Sicurezza dell'accumulo al litio.

Responsabile del Progetto: ing. Maria Pia Valentini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Operazioni di ricarica di veicoli elettrici: la misura dell'HRR per la modellazione delle distanze di sicurezza*"

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma: Paola Russo

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 7 |
| 2.1 CELLE PANASONIC..... | 7 |
| 2.2 CALORIMETRO A CONO..... | 10 |
| 2.2.1 <i>Rilevatore a fotoionizzazione – PID</i> | 12 |
| 2.2.2 <i>Ricarica delle celle</i> | 13 |
| 2.2.3 <i>Condizioni sperimentali dei test di abuso termico</i> | 13 |
| 2.3 RISULTATI DEI TEST DI ABUSO TERMICO..... | 14 |
| 2.4 DSC – DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY..... | 20 |
| 2.5 RISULTATI DEI TEST DSC..... | 20 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 24 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 24 |

Sommario

L'attività di ricerca descritta nel presente documento si inquadra nell'Attività "Sicurezza accumulo al litio" del Progetto "Mobilità elettrica sostenibile" che ha come obiettivo la valutazione della sicurezza delle batterie Litio-ione nell'ambito della loro applicazione ai veicoli elettrici. In particolare, essa è rivolta alla individuazione dei rischi connessi alle attività di ricarica ed è propedeutica alla definizione delle distanze di sicurezza da adottare nelle stazioni di ricarica nel caso di eventuale coesistenza con altri tipi di approvvigionamento di energia per il settore automobilistico (benzina e gasolio; idrogeno; GPL, metano); allo sviluppo di norme tecniche di prevenzione incendi e di norme giuridiche per i locali di ricarica.

Come emerso dall'analisi della letteratura, numerosi parametri quali: l'evento che innesca l'incendio, la tecnologia della cella, la sua geometria, la configurazione del pacco batterie e anche la sua posizione all'interno del veicolo, svolgono un ruolo fondamentale sull'evoluzione dell'incendio di un veicolo elettrico. Per poter predire l'evoluzione dell'incendio e i conseguenti effetti termici, nonché le distanze di sicurezza, è necessario quindi conoscere in prima istanza la potenza termica erogata ovvero la velocità di rilascio del calore (Heat Release Rate, HRR) della singola cella.

A questo scopo sono state condotte prove di abuso termico, cioè in condizioni di non normale funzionamento, mediante un Calorimetro a Cono su celle Panasonic (NCR 18650 BM), a base di litio-ossido di nichel-manganese-cobalto (NMC), per applicazioni nel settore automobilistico. Le prove sono state condotte presso i laboratori della Direzione Centrale per la Prevenzione e la Sicurezza Tecnica del CNVVF. Le prove sono state effettuate al variare del livello di carica della cella (SoC) e al variare della potenza radiante fornita alla cella dalla resistenza del calorimetro. I risultati delle prove di abuso termico su celle singole hanno mostrato che è possibile distinguere tre fasi principali: i) innesco del thermal runaway; ii) venting dei gas con eventuale innesco (accompagnato da fiamme e/o fumo) ed incremento della velocità di riscaldamento della cella; iii) decomposizione esplosiva con fiamma. Per celle completamente cariche (SoC=100%) è stato osservato che questi stadi si verificano in tempi più brevi rispetto a celle semicariche (SoC = 50%) o completamente scariche. Inoltre, per le celle completamente cariche sono stati misurati valori più elevati dell'energia rilasciata dalla cella. Il comportamento osservato in funzione del SoC implica che l'insorgenza dell'evento termico è correlata al contenuto energetico della cella che fornisce l'energia di attivazione necessaria per innescare il thermal runaway.

Ulteriori misure calorimetriche sono state condotte sui vari componenti della cella (catodo, anodo, separatore) mediante un Calorimetro a Scansione Differenziale per individuare il contributo di ciascuno componente sul thermal runaway della cella. Le prove sono state effettuate a partire da celle Panasonic (NCR 18650 B, NCR 18650 BM, NCR 18650 BD) della stessa composizione chimica (NMC), ma differente capacità. Per le celle analizzate, all'anodo, dopo la decomposizione della interfaccia solido-elettrolita (SEI) (a circa 100°C), è stato osservato lo sviluppo di calore a seguito delle reazioni esotermiche di riduzione che coinvolgono il carbonio litiato e l'elettrolita o il legante (PVDF) (a $T > 150^\circ\text{C}$). Al catodo, il calore è generato dalle reazioni di decomposizione dell'ossido misto del catodo e alle successive reazioni di ossidazione del solvente con l'ossigeno formato (200-300°C).

1 Introduzione

Nel presente documento sono descritte le attività di ricerca svolte nell'ambito dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente della Università di Roma "La Sapienza" dal titolo "Operazioni di ricarica di veicoli elettrici: la misura dell'HRR per la modellazione delle distanze di sicurezza", nell'ambito dell'Attività "Sicurezza accumulo al litio" del Progetto "Mobilità elettrica sostenibile".

Le batterie agli ioni di litio, come emerge dalla letteratura, sono caratterizzate da alta energia e alta densità di potenza, che rende questa tecnologia la più adatta per l'alimentazione di dispositivi elettronici portatili, utensili elettrici e veicoli elettrici/ibridi [1]. All'interno delle celle avviene uno scambio di ioni tra l'elettrodo positivo e l'elettrodo negativo attraverso un separatore, costituito da membrane polimeriche permeabili agli ioni, ed un elettrolita. L'elettrolita tipicamente usato in queste celle è formato da sali di litio (esafluorofosfato di litio, LiPF₆) disciolti in carbonati organici lineari e ciclici (dimetilcarbonato, dietilcarbonato, carbonato di etilene, carbonato di propilene, carbonato di vinile), alcuni dei quali estremamente volatili e infiammabili [2].

In condizioni normali di utilizzo della cella gli ioni di litio passano dall'anodo al catodo attraverso l'elettrolita in un processo quasi reversibile e non si verificano cambiamenti significativi nella struttura chimica dei componenti. In caso di guasto di una cella dovuta, ad esempio, a un cortocircuito interno, la potenza generata supera rapidamente la capacità di dispersione di calore verso l'esterno della cella, quindi, il separatore polimerico e gli elettrodi vengono danneggiati a causa dell'aumento della temperatura. Successivamente, gli elettroliti si mescolano, quindi reagiscono e infine si decompongono termicamente. La decomposizione termica produce all'interno della cella sia gas infiammabili sia ossidanti; quindi, l'innescò e la combustione delle celle differiscono significativamente dai meccanismi di innescò e combustione dei combustibili a base di idrocarburi, perché l'ossigeno è generato all'interno stesso della cella. La batteria Litio-ione è un sistema chiuso, quindi il calore esotermico sviluppato dalle reazioni innescate riscalda il sistema e i gas prodotti provocano l'aumento della pressione interna [3]. Questo meccanismo è stato considerato responsabile di numerosi incendi ed esplosioni [4, 5].

Oltre al rischio termico (incendi, esplosioni), il thermal runaway può anche essere responsabile di effetti meccanici come la proiezione di frammenti della cella, nonché la produzione di gas e vapori tossici [3]. I gas formati dalle reazioni che avvengono all'interno della cella possono presentare concentrazioni diverse e possono differire nella composizione, ma la maggior parte di essi sarà costituita da elementi quali carbonio, idrogeno e ossigeno. All'aumentare della temperatura i composti organici che compongono l'elettrolita iniziano a reagire con gli altri componenti della cella stessa. Le reazioni portano all'aumento della temperatura interna e alla produzione di idrocarburi infiammabili. Un'ulteriore possibile reazione, che si verifica quando viene applicato calore sufficiente, è il cracking termico che porta alla conversione degli stessi composti organici in idrocarburi di più basso peso molecolare [6]. Per comprendere tali meccanismi, recenti studi sulla sicurezza delle batterie Litio-ione si sono concentrati sulle caratteristiche chimiche, elettriche e di impatto ambientale dei materiali costitutivi i singoli componenti della cella quali: separatori, elettroliti, additivi, elettrodi e sul processo di produzione industriale [7], [8] e [9].

A seguito di incidenti che hanno coinvolto le batterie Litio-ione, l'International Air Transport Association ha emanato una guida per il trasporto aereo delle batterie Litio-ione [10] recentemente aggiornato sulla base dei seguenti documenti: 2017-2018 Edition of the ICAO Technical Instruction for the Safe Transport of Dangerous Goods by Air (Technical Instructions) [11] and the 58th Edition of the IATA Dangerous Goods Regulations (DGR) [12]. Mentre, a seguito di un grave incidente di un cargo per il trasporto di batterie, la US Federal Aviation Administration ha condotto una serie di test su scala reale per determinare le caratteristiche di infiammabilità delle batterie al litio primarie e i pericoli associati alla loro spedizione [13].

Per poter predire l'evoluzione dell'incendio e i conseguenti effetti termici, è necessario quindi conoscere la potenza termica erogata ovvero la velocità di rilascio del calore (Heat Release Rate, HRR) della singola cella e poi della batteria. In particolare, l'obiettivo di questo studio è stato quello di analizzare il comportamento di celle Litio-ione in condizioni di abuso termico, cioè in condizioni di non normale funzionamento. Le celle sono state sottoposte a test di Calorimetria a cono, in cui le singole celle sono state esposte a calore radiante, e sono state monitorate la temperatura superficiale, la concentrazione di ossigeno (da cui si ricava l'HRR) e i

composti organici volatili emessi durante la prova. Le prove sono state condotte presso i laboratori della Direzione Centrale per la Prevenzione e la Sicurezza Tecnica del CNVVF.

Nei test sono state utilizzate celle a base di litio-ossido di nichel-manganese-cobalto (NMC) NCR 18650 della Panasonic utilizzate nelle batterie per veicoli elettrici (Tesla).

Inoltre, per poter prevedere il contributo di ciascun componente della cella sul thermal runaway sono state analizzate le singole parti della cella (anodo, catodo, separatore) mediante calorimetria a scansione differenziale (Differential Scanning Calorimeter, DSC).

I risultati di tale studio hanno lo scopo di individuare i rischi connessi alle attività di ricarica e di definire le distanze di sicurezza da adottare nelle stazioni di ricarica nel caso di eventuale presenza con sistemi di rifornimento di carburanti tradizionali e alternativi, nonché di essere di supporto allo sviluppo di norme tecniche di prevenzione incendi e procedure di intervento dei Vigili del Fuoco.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Il lavoro è stato articolato in due fasi. Nella prima fase sono stati eseguiti test di abuso termico su singole celle Litio-ione in un Calorimetro a cono variando lo stato di carica delle celle (0%, 50% e 100% SoC) e la potenza irradiata dal resistenza tronco-conico. I composti organici volatili (VOC) emessi durante i test sono stati misurati da un rilevatore a fotoionizzazione (PID).

Nella seconda fase sono stati caratterizzati i singoli componenti della cella utilizzando la tecnica della Calorimetria a scansione differenziale (DSC). In particolare i test sono stati condotti su anodo, catodo e separatore di celle opportunamente disassemblate dal gruppo del prof. Alessandro Bacaloni del Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma.

2.1 Celle Panasonic

Le celle utilizzate per i test sono celle Litio-ione cilindriche 18650 a base di litio-ossido di nichel-manganese-cobalto (NMC) della Panasonic denominate NCR 18650 BM, NCR 18650 B, NCR 18650 BD.

La scheda di sicurezza fornita con le celle riporta la composizione chimica di Tabella 1.

Tabella 1 –Composizione chimica celle Li-ione (NMC) della Panasonic da MSDS.

| Composition | | |
|-------------|---|-----------------|
| | : Positive electrode; | |
| | Cell Type A; Lithium cobalt oxide | 20–35wt% |
| | Cell Type B; Lithium nickel manganese cobalt oxide | 20–35wt% |
| | Cell Type C; Lithium nickel oxide | 20–35wt% |
| | Negative electrode; Carbon | 10–20wt% |
| | Electrolyte; Organic electrolyte (mainly composed of alkyl carbonate) | 10–20wt% |
| | Enclosure; Plastic | |

Un ulteriore documento (Product information Sheet) [14] sulle batterie Panasonic, in allegato alla presente relazione, riporta maggiori informazioni sulla formulazione chimica dei vari componenti delle celle Litio-ione NMC, come mostrato in Tabella 2.

Tabella 2 – Componenti delle celle Li-ione (NMC) della Panasonic da Product information sheet.

Nickel Manganese Cobalt Type

| Component | Material | Formula / CAS |
|--------------------|---------------------------------------|--|
| Positive Electrode | Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide | LiNiMnCoO ₂ 346417-97-8 |
| Negative Electrode | Graphite | C 7440-44-0 |
| Electrolyte | Ethylene Carbonate – Solvent | C ₂ H ₄ O ₃ 96-49-1 |
| | Diethyl Carbonate – Solvent | C ₆ H ₁₀ O ₃ 105-58-8 |
| | Lithium Hexafluorophosphate – Salt | LiPF ₆ 21324-40-3 |

Le specifiche tecniche delle batterie NCR 18650 BM, NCR 18650 B, NCR 18650 BD sono invece riportate nelle successive Tabelle 3-5.

In Figura 1 è mostrata la foto di una cella NCR 18650 BM, utilizzata per i test al Calorimetro a cono.



Fig. 1 – Foto di una batteria NCR 18650 BM

Tabella 3 – Specifiche tecniche NCR 18650 BM

Battery Classification and Product Code

| | | |
|-----|------------------------|---------------------|
| 4.1 | Battery Classification | Lithium Ion Battery |
| 4.2 | Product Code | |
| 4.3 | Model Name | NCR18650B |
| 4.4 | Cell Type | NCR18650BM |

Nominal Specifications

| Item | Specifications | Notes | | |
|------|---|---------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| 5.1 | Rated Capacity | 2980mAh 0.596A discharge at 20°C | | |
| 5.2 | Capacity (Minimum) | 3030mAh 0.606A discharge at 25°C | | |
| 5.3 | Capacity (Typical) | 3180mAh Reference only | | |
| 5.4 | Nominal Voltage | 3.6V 0.606A discharge | | |
| 5.5 | Discharging End Voltage | 2.5V | | |
| 5.6 | Charging Current (Std.) | 0.909A | | |
| 5.7 | Charging Voltage | 4.20 ± 0.03V | | |
| 5.8 | Charging Time (Std.) | 5.0 hours | | |
| 5.9 | Continuous Discharge Current (Max.) *1 | 3.636A 0 ~ +40°C | | |
| 5.10 | Internal Resistance | less than 100mΩ AC impedance 1 kHz | | |
| 5.11 | Weight | less than 49.5g | | |
| 5.12 | Operating Temperature | Standard temperature range | | |
| | Charge | | +10 ~ +45°C | |
| | Discharge | -20 ~ +60°C | | |
| 5.13 | Storage Conditions (Shipping Charge State) | less than 1 month | Recoverable Capacity: 80% *2 | |
| | | less than 3 months | | -20 ~ +40°C |
| | | less than 1 year | | -20 ~ +20°C |

*1 The maximum discharge current for a single cell use. However after the battery pack assembly, maximum discharge current will be limited by a protection circuit or device.

*2 Recoverable Capacity = $\frac{\text{Discharge Time after Storage}}{\text{Initial Discharge Time}} \times 100$

The discharge time is measured by fully charging the battery at 25°C and then discharging it at a current of 0.606A to 2.5V per cell in series.

Tabella 4 – Specifiche tecniche NCR 18650 B

Battery Classification and Type

- 4.1 Battery Classification SANYO Lithium Ion Battery
 4.2 Battery Type NCR18650B-H00HA
 (This model is controlled by Wassenaar Arrangement.)

Nominal Specifications

| Items | Specifications | Notes |
|---|--------------------|--|
| 5.1 Rated Capacity (Minimum) | 3200mAh | 0.65A discharge at 20°C |
| 5.2 Nominal Capacity (Minimum) | 3250mAh | 0.65A discharge at 25°C |
| 5.3 Nominal Capacity (Typical) | 3350mAh | Reference only |
| 5.4 Nominal Voltage | 3.6V | 0.65A discharge |
| 5.5 Discharging End Voltage | 2.5V | |
| 5.6 Charging Current (Std.) | 1.62A | |
| 5.7 Charging Voltage | 4.20 ± 0.03V | |
| 5.8 Charging Time (Std.) | 4.0 hours | |
| 5.9 Continuous Discharging Current (Max.) ^{※1} | 4.87A | 0 ~ +40°C |
| 5.10 Internal Resistance | less than 100mΩ | AC Impedance 1 kHz |
| 5.11 Weight | less than 48.5g | |
| 5.12 Operating Temperature | Charge | 0 ~ +40°C |
| | Discharge | -20 ~ +60°C |
| 5.13 Storing Conditions | less than 1 month | -20 ~ +50°C |
| | less than 3 months | -20 ~ +45°C |
| | less than 1 year | -20 ~ +20°C |
| | | Percentage of recoverable capacity 80% ^{※2} |

※1 The maximum discharge current for a single cell use. However after the battery pack assembly, there will be a limitation of maximum discharge current due to a protection circuit or a protection device.

※2 Percentage of recoverable capacity

= (Discharging time after storage / Initial discharging time) × 100

The discharging time is measured by the discharge current of 0.65A until 2.5V of end voltage after the battery is fully charged at 25°C.

Tabella 5 – Specifiche tecniche NCR 18650 BD

Battery Classification and Product Code and Model Name

| | | |
|-----|------------------------|---------------------|
| 4.1 | Battery Classification | Lithium Ion Battery |
| 4.2 | Product Code | |
| 4.3 | Model Name | NCR18650BD |
| 4.4 | Cell Type | NCR18650BD |

This model is not controlled under Wassenaar Arrangement because of the relaxation for criterion. However, some of the countries have not amended the laws and/or regulations. Please make sure to confirm with the governmental authorities of the relevant countries for further detail.

Nominal Specifications

| Items | | Specifications | Notes |
|-------|---|-----------------------|---|
| 5.1 | Rated Capacity | 3000 mAh | 0.61A discharge at 25°C |
| 5.2 | Capacity | Minimum ^{※1} | 3080 mAh 0.61A discharge at 25°C |
| | | Typical | 3180 mAh Reference only 0.61A discharge at 25°C |
| 5.3 | Nominal Voltage | 3.60V | 0.61A discharge at 25°C |
| 5.4 | Discharging End Voltage | 2.5V | |
| 5.5 | Charging Current (Std.) | 0.9A | Max 1.5A |
| 5.6 | Charging Voltage | 4.20 ± 0.03V | |
| 5.7 | Charging Time (Std.) | 8.0 hours | |
| 5.8 | Continuous Discharging Current (Max.) ^{※2,3} | 10A | 0 ~ +40°C |
| 5.9 | Internal Resistance | less than 35mΩ | AC Impedance 1 kHz |
| 5.10 | Weight | less than 49g | |
| 5.11 | Operating Temperature | Charge | 10 ~ +45°C ^{※5} |
| | | Discharge | -20 ~ +60°C |
| 5.12 | Storing Conditions | less than 1 month | -20 ~ +50°C Percentage of recoverable capacity |
| | | less than 3 months | -20 ~ +40°C 80% ^{※4} |
| | | less than 1 year | -20 ~ +20°C |

※1 Capacity is measured by the discharge at 0.61A until end voltage of 2.5V after fully charged at 25°C as described in the specification.

※2 Discharge at high rate or high temperature environment will accelerate the degradation of the battery capacity. As a result, battery life will be shorten.

※3 The maximum discharge current for a single cell use. However after the battery pack assembly , there will be a limitation of maximum discharge current due to a protection circuit or a protection device.

※4 Percentage of recoverable capacity
= (Discharging time after storage / Initial discharging time) × 100

The discharging time is measured by the discharge current of 0.61A until 2.5V of end voltage after the battery is fully charged at 25°C.

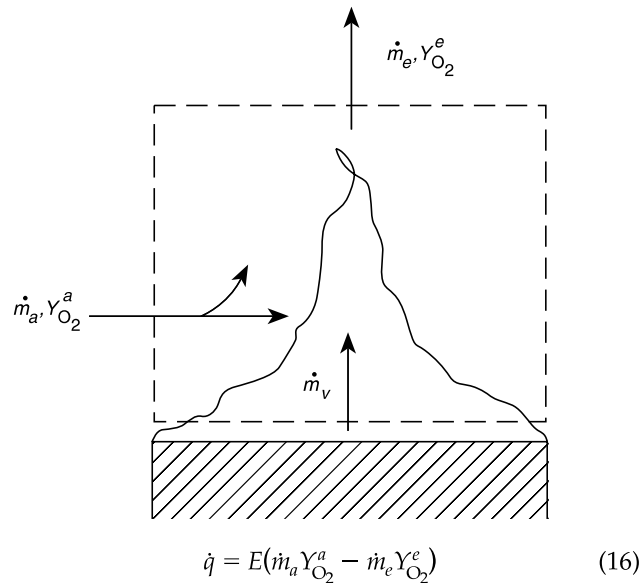
※5 Maximum cell surface temperature :The cell temperature must not exceed 70°C

※6 Charging condition during 0 to 10 °C : 0.45A(max.0.75A) with 4.25V (maximum voltage) or 4.10V(maximum charging voltage) with 0.9A(max.1.5A).

2.2 Calorimetro a Cono

La velocità di rilascio del calore (Heat Release Rate, HRR) è un parametro fondamentale per la caratterizzazione del comportamento di un materiale in un incendio [15]. In particolare la misurazione dell'HRR viene utilizzata per quantificare la capacità del materiale di incendiarsi e contribuire al calore prodotto durante l'incendio [16]. Il principio di misura si basa sull'osservazione che, generalmente, il calore netto della combustione di un materiale è direttamente correlato alla quantità di ossigeno richiesta per la sua combustione.

Il calorimetro a cono è un metodo efficace su scala di laboratorio per studiare le proprietà di infiammabilità dei materiali ed è stato dimostrato che i suoi risultati sono ben correlati con i risultati ottenuti da prove effettuate su larga scala. Il principio di misura è basato sull'osservazione empirica che la potenza termica rilasciata durante la combustione di un materiale è direttamente proporzionale alla portata di ossigeno consumato, come illustrato in figura 2. Tale metodo di calcolo è quello proposto dalla ISO 5660-1: 2015 [17].



where

E = heat release per mass unit of oxygen consumed
($\approx 13.1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$)

$Y_{O_2}^a$ = mass fraction of oxygen in the combustion air
($0.232 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ in dry air)

$Y_{O_2}^e$ = mass fraction of oxygen in the combustion products
($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 2 – Bilancio di ossigeno nella combustione di un materiale

L'apparecchiatura è sostanzialmente costituita da un supporto porta-campione sostenuto da una bilancia e da un sistema di accensione realizzato con una resistenza radiante tronco-conica ed uno scintillatore elettrico. I componenti principali del Calorimetro a cono sono raffigurati in Figura 3. Il provino, di dimensioni massime $100 \times 100 \text{ mm}^2$, è sottoposto all'azione del cono radiante che impone sulla sua superficie una potenza termica prestabilita, generalmente da 10 kW/m^2 , rappresentativi dell'azione termica prodotta nella fase iniziale di incendio, fino a valori di 100 kW/m^2 .

Lo scintillatore elettrico agisce sopra la superficie del provino ed accende i vapori o i gas di pirolisi liberati durante l'esposizione termica. I gas e fumi prodotti dall'incendio sono convogliati lungo un condotto di estrazione dove sono posizionate le sonde per il prelievo dei campioni di gas e gli strumenti di misura (termocoppie, manometro).

I parametri che possono essere determinati dalla misura, oltre alla velocità di rilascio del calore, sono:

- la perdita di peso del campione;
- il tempo di accensione del campione;
- l'opacità dei fumi sviluppati nel processo di combustione;
- la concentrazione di CO, CO₂, e di altri gas tossici.

È stato possibile inoltre ottenere informazioni sulla tossicità dei prodotti di combustione, analizzando i prodotti gassosi mediante un Rilevatore a fotoionizzazione (PID).

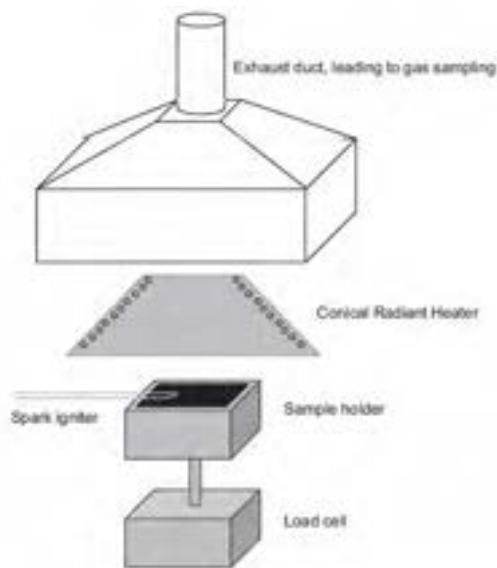


Fig. 3 – Componenti principali di un calorimetro a cono

2.2.1 Rilevatore a fotoionizzazione – PID

Il rivelatore a fotoionizzazione (PID) è un sensore ad ampio spettro molto sensibile e preciso, con sensibilità molto estesa che va da 1 ppb (parti per miliardo) a 10,000 ppm (parti per milione). Un PID utilizza una fonte di luce ultravioletta (UV) per scomporre le sostanze chimiche in ioni positivi e negativi (ionizzazione) facilmente misurabili con un rivelatore. Se il potenziale di ionizzazione (IP) del gas è inferiore alla potenza emessa (EV) della lampada, il gas viene ionizzato e gli ioni carichi fluiscono nel sensore che rileva la carica e converte il segnale in corrente. La corrente viene poi amplificata, misurata e visualizzata sul contatore come concentrazione (ppb o ppm). Al contrario, se il gas ha un IP superiore alla potenza EV della lampada non viene rivelato.

In particolare, il PID permette di identificare i seguenti composti:

Organici:

- Aromatici: benzene, benzene etilico, toluene, xilene;
- Chetoni e aldeidi: acetone, metiletilchetone o MEK, acetaldeide;
- Ammine e amidi: ammina dietilico;
- Idrocarburi clorurati: trielina;
- Composti solforosi: mercaptani;
- Idrocarburi insaturi: butadiene, isobutilene;
- Alcool: etanolo;
- Idrocarburi saturi: butano, ottano.

Inorganici:

- Ammoniaca;
- Arsina.

Il PID non misura:

- Radiazione;
- Aria: Azoto, Ossigeno, Anidride carbonica, Monossido di carbonio, Acido cianidrico, Anidride solforosa;
- Gas naturale: Metano, Etano;
- Acidi: Acido cloridrico, Acido fluoridrico, Acido nitrico;
- Altri: Freon, Ozono.

I sistemi PID possono essere usati per la rilevazione di un'ampia varietà di gas utilizzando solo un unico gas di calibrazione, tipicamente isobutilene e per la conversione si utilizzano fattori di correzione (CF). Il fattore

di correzione è una misura della sensibilità del PID ad uno specifico gas, infatti basso CF indica elevata sensibilità del PID ad un gas.

Nelle prove condotte al Calorimetro a cono su celle Litio-ione è stato utilizzato lo strumento ppb RAE 3000 per rilevare i composti organici volatili (VOC) emessi durante la prova. Nello specifico, si è espressa la concentrazione in termini di Dimetilcarbonato, per il quale viene fornito il fattore di correzione.

In Figura 4 è riportato il PID rilevatore di fotoionizzazione durante una prova.



Fig. 4 – Rilevatore a fotoionizzazione (PID)

2.2.2 Ricarica delle celle

Prima di condurre le prove al Calorimetro al cono le celle sono state preventivamente caricate per ottenere un fissato valore del livello di carica (SoC). Le celle sono state collegate in parallelo come mostrato in Figura 4 utilizzando un carico elettronico modello EA-EL 9080-200 (80 V, 200 A, 2400 W, 100 R) riportato in Figura 5. E' stata applicata una corrente costante di 12 A con una tensione limite massima di 4.2 V per circa un'ora per ottenere un livello di carica del 100% (SoC= 100%); mentre con una tensione limite di 3.7 V è stato ottenuto un SoC pari al 50%. Raggiunto il valore di tensione desiderato si è proceduto a far caricare le celle a tensione costante (CV, constant voltage) e con una diminuzione della corrente in fino ad un valore di 0.9 A.

Al fine di mantenere costante i parametri di carica, i campioni sono rimasti in carica e sorvegliati con il minimo di corrente di 0.1 A fino allo svolgimento delle prove.

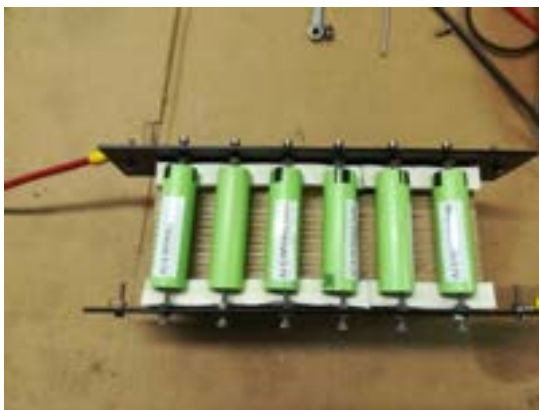


Fig. 5 – Sistema per la ricarica delle celle con carico elettronico.

2.2.3 Condizioni sperimentali dei test di abuso termico

I test eseguiti al calorimetro a cono sono stati effettuati su celle Panasonic NCR 18650 BM, variando il SoC delle celle (0, 50, 100%) e la potenza radiante del calorimetro (15-50 kW/m²).

Durante il test sono stati misurati: la temperatura superficiale delle batterie con termocoppie, il peso della cella, la concentrazione di ossigeno e di VOC. I VOC sono espressi come concentrazione di dimetilcarbonato (ppm). Ogni campione è stato pesato prima e dopo ogni test per determinare la perdita totale di peso. Inoltre, le prove sono state riprese con una videocamera.

2.3 Risultati dei test di abuso termico

La Tabella 6 riporta i test di abuso termico svolti sulle celle Panasonic, le condizioni del test (SoC, potenza radiante) e i parametri misurati durante i test, quali: HRR, Temperatura massima superficiale, tempo di venting, tempo di esplosione, perdita di peso e energia rilasciata. In particolare, il tempo di venting è definito come il tempo in cui entra in azione il dispositivo di sfiato con la conseguente emissione di gas (è stato definito da un suono chiaramente udibile, immediatamente seguito da getti di gas). Il tempo di esplosione è il tempo in cui è stato osservata la completa rottura della cella.

Tabella 6 – Parametri misurati durante i test di abuso termico su celle Panasonic NCR 18650 BM

| Test Id | Campione Id | SoC (%) | Potenza radiante (kW/m ²) | HRR max (kW) | Temperatura max superficiale (°C) | Tempo di venting (s) | Tempo di esplosione (s) | Perdita di peso (g) | Energia rilasciata (kJ/cella) |
|---------|-------------|---------|---------------------------------------|--------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 1 | A1 | 100 | 15 | 0.9 | 367 | 580 | 810 | 28.08 | 184 |
| 2 | A2 | 100 | 25 | 1.3 | 703 | 300 | 385 | 24.27 | 132 |
| 3 | A3 | 100 | 35 | 1.1 | 328 | 274 | 315 | 34.14 | 65 |
| 4 | A4 | 100 | 50 | 0.8 | 497 | 171 | 226 | 20.89 | 28 |
| 5 | D1 | 100 | 50 | 11 (0.9) | 440 | 240 | 272 | 20.24 | 304 |
| 6 | D2 | 100 | 35 | 1.1 | 735 | 236 | 294 | 43.53 | 72 |
| 7 | C1 | 50 | 25 | 0.1 | 726 | 470 | 580 | 10.73 | 15 |
| 8 | E1 | 50 | 35 | 1.2 | 367 | 246 | 324 | 17.33 | 62 |
| 9 | E2 | 50 | 50 | 1.0 | 643 | 204 | 230 | 43.97 | 40 |
| 10 | F1 | 0 | 50 | 1.3 | 487 | 138 | 196 | 8.31 | 33 |

I risultati delle prove di abuso termico su celle singole hanno mostrato che è possibile distinguere tre fasi principali: i) innesco del thermal runaway; ii) venting dei gas con eventuale innesco (accompagnato da fiamme e/o fumo) ed incremento della velocità di riscaldamento della cella; iii) decomposizione esplosiva con fiamma.

In particolare, dalla letteratura [18] risulta che i meccanismi che si instaurano nelle condizioni di abuso termico sono i seguenti. Nella prima fase, tra 90 e circa 120°C (in funzione della chimica della cella), si innesca la decomposizione termica dell'interfaccia elettrolita-solido (SEI – Solid Electrolyte Interface). Infatti, l'elettrodo negativo è protetto da un film (SEI) che lo isola elettricamente, ma permette la migrazione degli ioni. Questo strato è metastabile e può decomporsi in modo esotermico a temperature di 90-120°C. A temperature più elevate (>120°C), il SEI non protegge più l'elettrodo negativo dal contatto con l'elettrolita e possono avvenire le reazioni esotermiche tra il litio intercalato e l'elettrolita o tra il litio intercalato e il legante PVDF. Si vengono così a creare le condizioni che portano alla generazione di gas; produzione che aumenta con la temperatura. La cella può presentare un rigonfiamento (swallowing). Qui prima che la pressione interna assuma valori critici, interviene il dispositivo di sfiato integrato nella cella che consente il rilascio all'esterno dei gas composti essenzialmente dai solventi organici infiammabili (venting). Nella fase successiva, a più levata temperatura (>200°C), si ha la decomposizione esotermica dell'elettrolita. L'elettrolita può reagire direttamente con il catodo o con i gas prodotti, in particolare ossigeno, dalla reazione di decomposizione del materiale che costituisce l'elettrodo positivo. Alle veloci reazioni di decomposizione che avvengono inizialmente tra catodo e soluzione elettrolitica segue la decomposizione rapida dell'anodo accompagnata da una rilevante produzione di gas in grado di rompere, in alcuni casi, l'involucro della cella con espulsione dell'elettrolita residuo e dei gas stessi.

In Figura 6 sono riportati a titolo di esempio gli eventi salienti riscontrati durante un test di abuso termico, in particolare la figura si riferisce a una cella semicarica (SoC= 50%) sottoposta a una potenza radiante di 35 kW/m².



246 s, venting



250 s, fiamma



322 s, fumo



324 s, esplosione

Fig.6 –Fasi del test di abuso termico su una cella Panasonic NCR 18650 BM (SoC=50%, potenza radiante=35 kW/m²).

Le immagini riprese durante i test condotti nelle altre condizioni operative sono riportate in allegato. I risultati dei test riportati in Tabella 6 sono mostrati nelle Figure 7 e 8 in termini di tempo di venting e tempo di esplosione in funzione della potenza radiante, rispettivamente per celle cariche al 100% e al 50%. Per entrambi i valori di SoC si osserva una diminuzione dei tempi di venting e di esplosione all'aumentare della potenza radiante, fino ad una potenza radiante di 40 kW/m² oltre la quale i valori rimangono pressoché costanti.

Al contrario, il valore del picco dell'HRR aumenta all'aumentare della potenza radiante (Tabella 6). Si osserva, inoltre, che a parità di potenza radiante, il picco dell'HRR aumenta all'aumentare del livello di carica così come l'energia totale rilasciata dalla cella.

Il valore massimo dell'energia rilasciata è stato calcolato pari 304 kJ/cella ovvero a 6.4 kJ/g di cella. Questi valori sono in accordo con i dati di letteratura per celle di diversa chimica e geometria (1–4 kJ/g) [23].

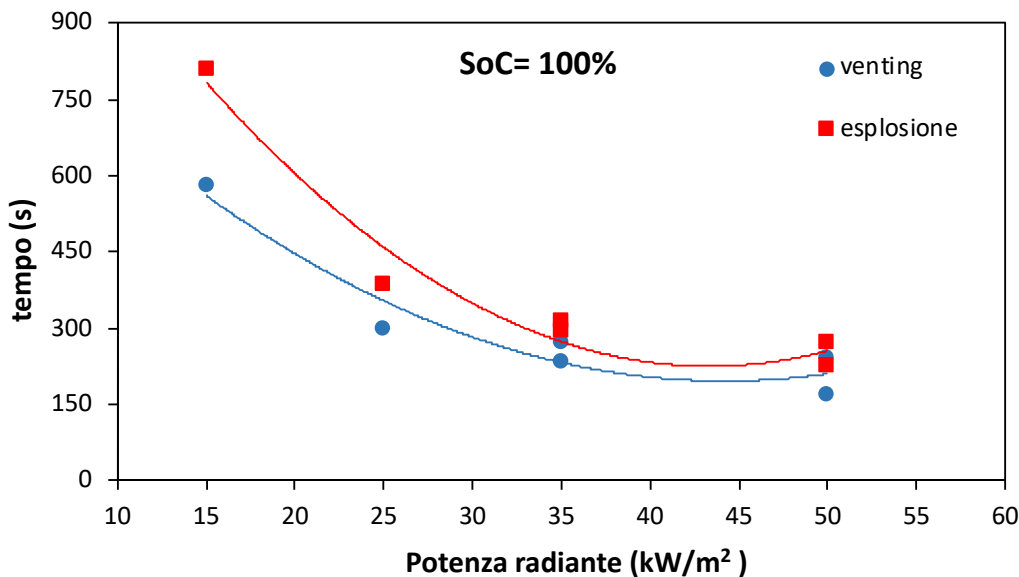


Fig. 7 – Andamento del tempo di venting e del tempo di esplosione in funzione della potenza radiante per celle Panasonic NCR 18650 BM (SoC= 100%).

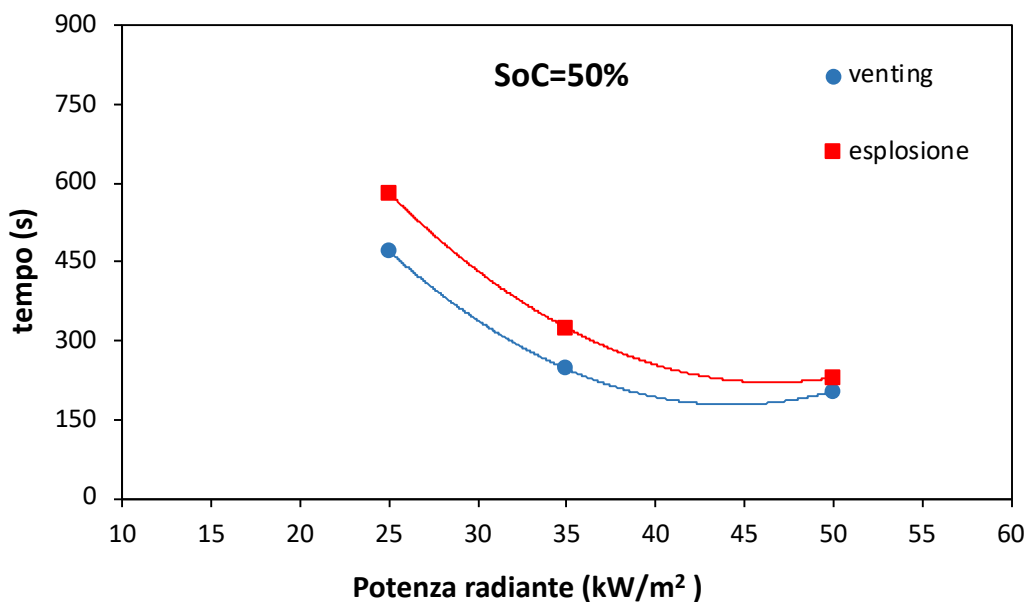


Fig. 8 – Andamento del tempo di venting e del tempo di esplosione in funzione della potenza radiante per celle Panasonic NCR 18650 BM (SoC= 50%).

In Figura 9 sono mostrati i profili di HRR nel tempo relativi a singole celle Panasonic NCR 18650 BM, a diversi valori di SoC, ottenuti da test di abuso termico con una potenza radiante di 50 kW/m². È evidente la dipendenza del tempo di inizio del rilascio di calore dallo stato di carica (SoC). Infatti, le celle completamente cariche mostrano un primo insorgere di HRR molto rapido a circa 80 s e un picco secondario quando si verifica la rottura catastrofica della cella (280 s). I campioni con SoC pari a 50 e 0% agiscono in modo simile tra loro e si può notare che l’HRR ha un inizio notevolmente più lento e un periodo prolungato di evoluzione del calore prima che la cella esploda. In corrispondenza del picco di HRR dovuto all’esplosione della cella, si osserva un picco di concentrazione di VOC che diminuisce all’aumentare del livello di carica della cella.

Si può affermare che, per la cella con SoC al 100%, in corrispondenza del primo picco HRR, vengono emessi i gas infiammabili ottenuti dalla decomposizione dell’elettrolita e/o la loro reazione con altri componenti delle

celle, mentre in corrispondenza del secondo picco vengono rilasciati i VOC indice di una ossidazione incompleta.

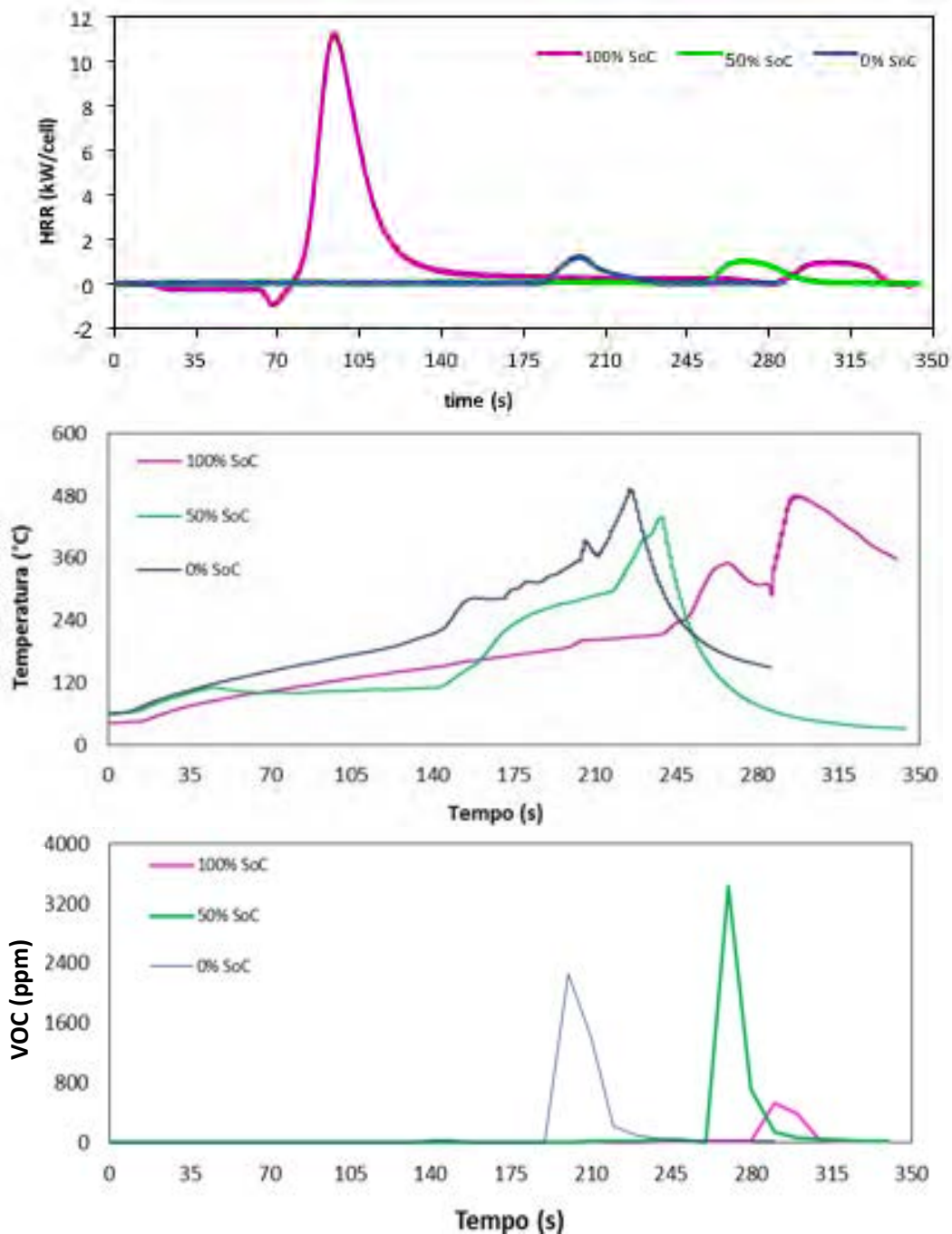


Fig.9 – HRR, temperatura superficiale e concentrazione di dimetilcarbonato vs tempo per celle Panasonic NCR 18650 BM (SoC= 0, 50, 100%) in test di abuso termico (potenza radiante = 50 kW/m²).

I risultati relativi ai test a 35 kW/m² sono riportati in Figura 10. In questo caso si osserva un picco di HRR per le celle semicariche (SoC =50%) e due picchi per quelle completamente cariche (SoC = 100%). Inoltre, il primo picco della cella con SoC al 100% si verifica a tempi più brevi di quello con SoC al 50%, ma è accompagnato da una minore quantità di VOC rilasciati.

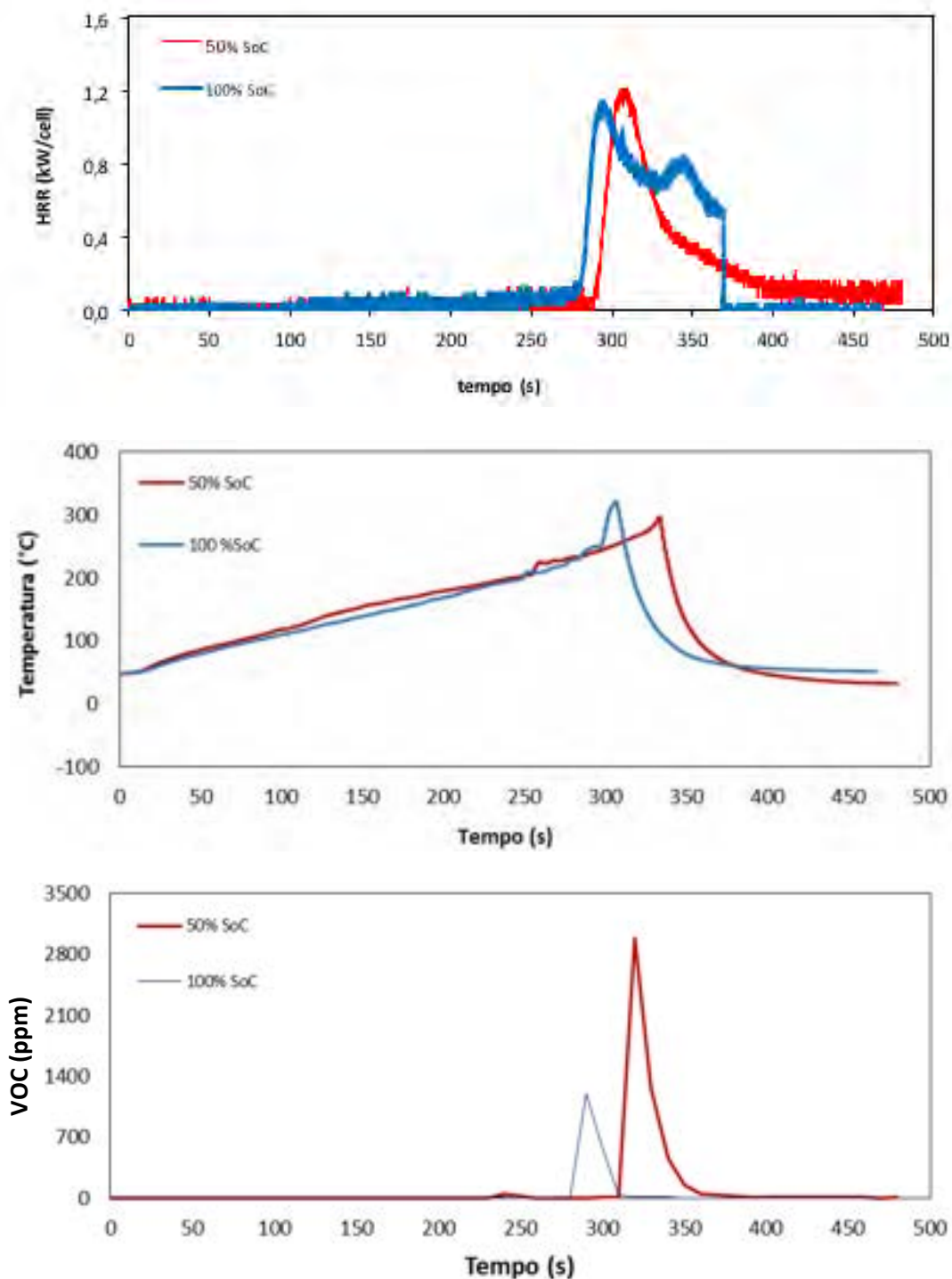


Fig.10 – HRR, temperatura superficiale e concentrazione di dimetilcarbonato vs tempo per celle Panasonic NCR 18650 BM (SoC= 0, 50, 100%) in test di abuso termico (potenza radiante = 35 kW/m²).

Infine in Figura 11 sono riportati i risultati dei test relativi a celle con lo stesso SoC (50%), ma potenza radiante di 35 e 50 kW/m². La maggiore potenza radiante determina un aumento più rapido della temperatura della cella, un più basso valore del picco di HRR, ma un maggiore quantità di VOC rilasciati.

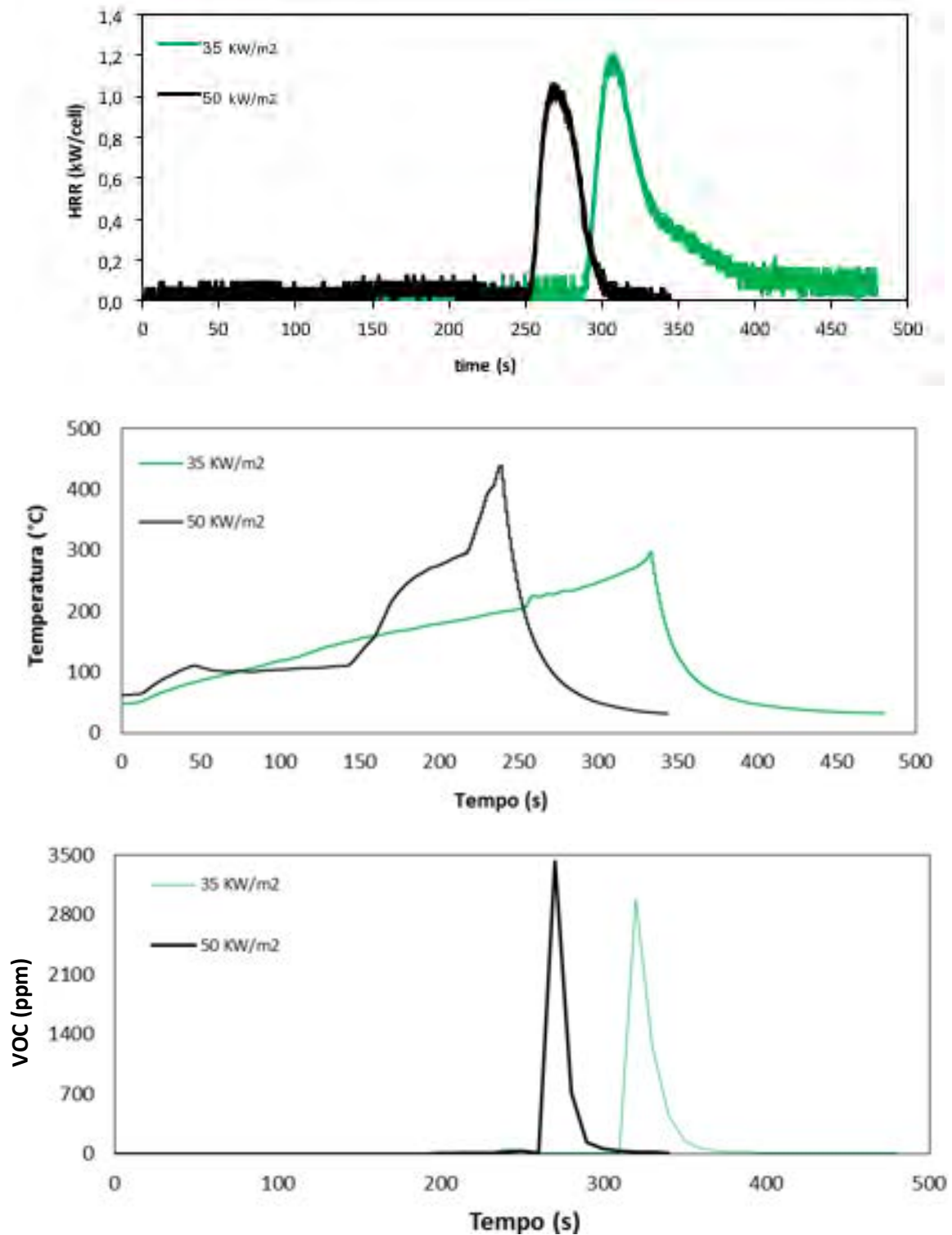


Fig.11 – HRR, temperatura superficiale e concentrazione di dimetilcarbonato vs tempo per celle Panasonic NCR 18650 BM (SoC= 50%) in test di abuso termico (potenza radiante di 35 e 50 kW/m²)

2.4 DSC – Differential Scanning Calorimetry

Il principio di base di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare, la calorimetria a scansione differenziale (DSC) si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati a una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. In questo modo è possibile individuare le trasformazioni chimiche e fisiche accompagnate da una variazione di energia. In Figura 12 è riportato una rappresentazione schematica del DSC.

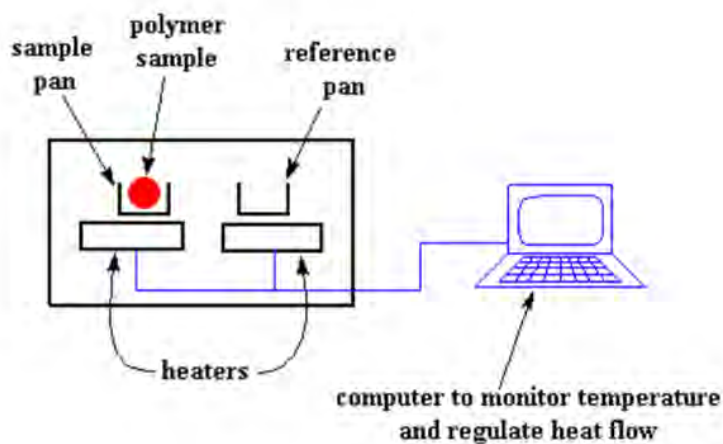


Fig. 12 – Rappresentazione schematica di un DSC.

I test DSC sono stati eseguiti utilizzando un calorimetro modello Pyris 1 (Perkin Elmer) sui componenti (anodo, catodo e separatore) di celle Panasonic NCR 18650 e specificamente:

- NCR 18650 B 3400 mAh non protetta
- NCR 18650 BM 3200 mAh 3,7 V
- NCR 18650 BD 3200 mAh 3,7 V

Le celle sono state opportunamente disassemblate dal gruppo del prof. Alessandro Bacaloni del Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, per i cui dettagli si rimanda alla relativa relazione tecnica.

Per le misure sono state utilizzate capsule in acciaio inossidabile resistenti ad alta pressione (24 atm), ermeticamente chiuse, in modo da contenere i gas formati durante la prova senza il pericolo di rottura catastrofica della capsula e conseguente perdita del materiale in esso contenuto. I test sono stati condotti in flusso di azoto (20 NmL/min), nell'intervallo di temperature 25-350 °C con una velocità di riscaldamento pari a 5°C/min. Alla fine di ogni prova il campione è stato pesato ed esaminato per verificare la chiusura ermetica della capsula.

2.5 Risultati dei test DSC

I risultati delle misure DSC sono riportati nelle figure successive in termini di flusso di calore (Heat flow, mW) in funzione della temperatura. Nei tracciati si è utilizzata la convenzione che le trasformazioni endotermiche sono caratterizzate da un picco di flusso di calore verso l'alto (viceversa per le trasformazioni esotermiche).

Anodo. In Figura 13 sono mostrati i risultati relativi alle prove condotte sull'anodo delle celle NCR 18650 B, NCR 18650 BM, NCR 18650 BD. È visibile un solo picco esotermico per le celle NCR 18650 BM, NCR 18650 BD e due picchi esotermici per le celle NCR 18650 B a temperature superiori a 150°C.

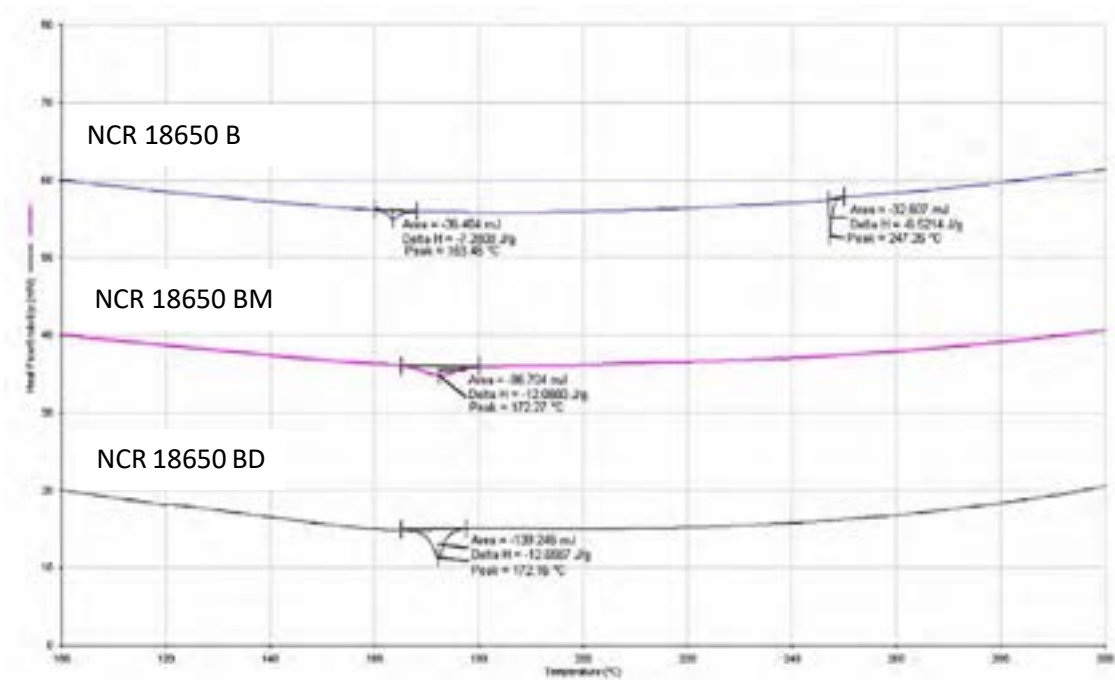
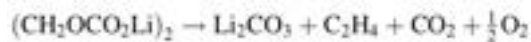


Fig. 13 – Flusso di calore vs temperatura per l’anodo di celle Panasonic NCR 18650 B, NCR 18650 BM, NCR 18650 BD

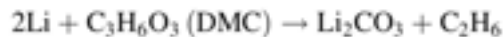
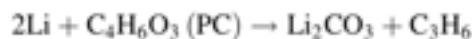
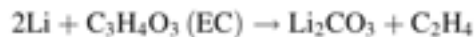
Il primo picco è osservato nell’intervallo di temperature 151-172°C a cui è associato un calore esotermico di circa 7- 16 J/g (Tabella 7). Questo picco avviene a temperature superiori a quelle in cui è generalmente osservata la decomposizione del SEI (Solid-Electrolyte Interface) (90-120°C) [19, 20]. In letteratura, infatti, si ritiene che il SEI consista di componenti stabili (Li_2CO_3) e metastabili ($(\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}_2\text{Li})_2$). Il componente metastabile si ipotizza che possa reagire esotermicamente come segue [18]:



Oppure



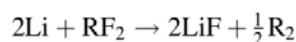
Questo picco può essere perciò attribuito a reazioni di riduzione dell’elettrolita con l’anodo litiato, quali [18,20]:



Il secondo picco (247-273°C) è attribuibile invece alla reazione dell’anodo litiato con il legante (PVDF), come segue [18,20]:



oppure in alternativa



In Tabella 7 sono riassunti i valori della temperatura di picco e del corrispondente calore sviluppato per le diverse tipologie di celle. In particolare, i dati per la cella NCR 18650 B si riferiscono a due diverse celle.

Tabella 7 – Risultati DSC sull’anodo di celle Panasonic NCR 18650 B, NCR 18650 BM, NCR 18650 BD

| | Cella | Tipo di cella | T picco - 1, °C | ΔH , J/g | T picco - 2, °C | ΔH , J/g |
|-------|------------------------|---------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| ANODO | NCR 18650 non protetta | B | 163 | -16,2 | | |
| | | | 151 | -16,5 | 273 | -1,4 |
| | | | 163 | -7,3 | 247 | -6,5 |
| | | | 170 | -9,1 | | |
| | NCR 18650 | BD | 172 | -12,7 | | |
| | NCR 18650 | BM | 172 | -12,7 | | |

Catodo. In Figura 14 sono riportati i risultati delle prove DSC condotte sul catodo delle celle Panasonic NCR 18650 B, NCR 18650 BM, NCR 18650 BD. Nell’intervallo 200-300°C è possibile distinguere un picco esotermico accompagnato da uno immediatamente successivo endotermico per le celle NCR 18650 B, NCR 18650 BD, mentre per la cella NCR 18650 BM è visibile solo il picco esotermico.

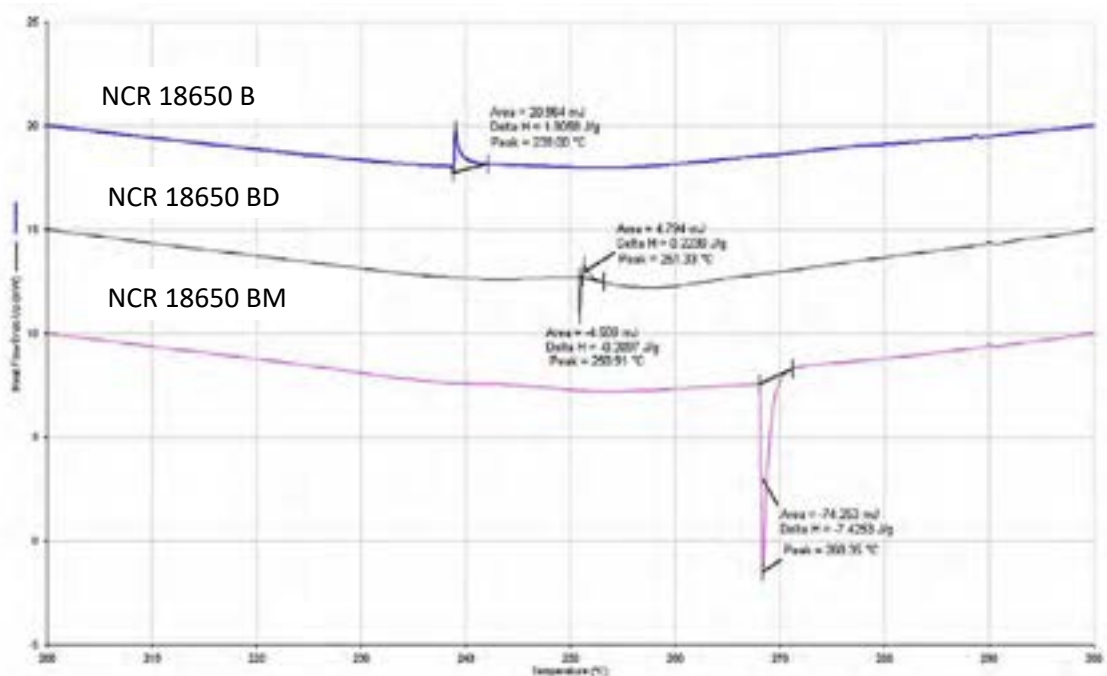


Fig. 14 – Flusso di calore vs temperatura per il catodo di celle Panasonic NCR 18650 B, NCR 18650 BM, NCR 18650 BD

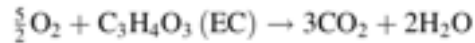
Tabella 8 – Risultati DSC sul catodo di celle Panasonic NCR 18650 B, NCR 18650 BM, NCR 18650 BD

| | Cella | Tipo cella | T picco, °C | ΔH , J/g |
|--------|------------------------|------------|-------------|------------------|
| CATODO | NCR 18650 non protetta | B | 239 | -0,1 1,9 |
| | | | 251 | -0,2 0,2 |
| | NCR 18650 | BM | 268 | -7,4 |

Dalla letteratura emerge che tali picchi sono indicativi di reazioni di decomposizione dell'ossido misto che costituisce il catodo e dalle successive reazioni di ossidazione del solvente con l'ossigeno formatosi [18, 21]. Le reazioni di decomposizione per celle NMC sono del tipo:



poi l'ossigeno rilasciato potrebbe reagire con il solvente secondo le seguenti reazioni:



In Tabella 8 sono riassunti i risultati sul catodo delle tre celle.

Separatore. Dai risultati delle prove riportati in Figura 15 sul separatore sono evidenti tre picchi esotermici: due ravvicinati a temperature intorno ai 100°C e l'altro a temperature di 239-245°C, accompagnati dallo sviluppo di calore (90-274 J/g). A più basse temperature è plausibile che avvenga l'evaporazione e ossidazione dei solventi di cui è imbibito il separatore, mentre a più alte temperature che il separatore reagisca con l'elettrolita [22].

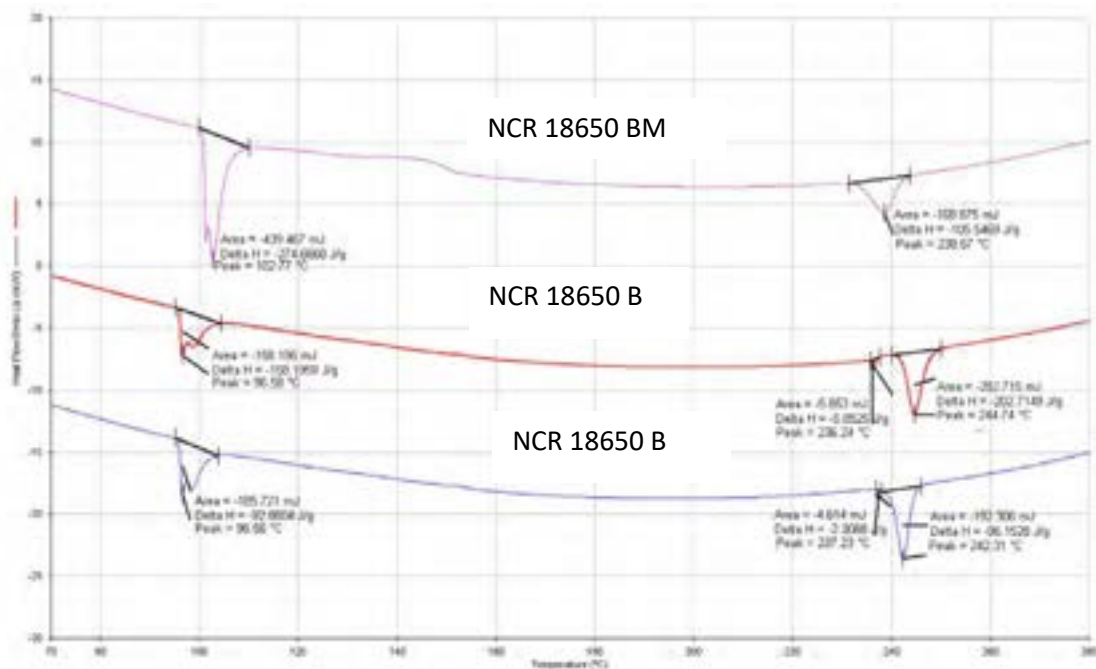


Fig. 15 – Flusso di calore vs temperatura per il separatore di celle Panasonic NCR 18650B, NCR 18650BM, NCR 18650BD

3 Conclusioni

In questo rapporto sono riportati i risultati delle prove di abuso termico condotte in collaborazione con il CNVVF e delle prove di caratterizzazione mediante DSC di celle Panasonic NCR 18650.

Le prove calorimetriche hanno avuto lo scopo di determinare il comportamento di celle in condizioni critiche mediante esposizione ad un flusso di calore radiante (fino a 50 kW/m²). Per celle completamente cariche è stato osservato che il venting dei gas e la successiva esplosione della cella si verificano a tempi più brevi rispetto a celle semicariche o completamente scariche. Inoltre, per le celle completamente cariche sono stati misurati valori più elevati dell'energia rilasciata dalla cella. Il comportamento osservato in funzione del SoC implica che l'insorgenza dell'evento termico è correlata al contenuto energetico della cella che fornisce l'energia di attivazione necessaria per innescare il thermal runaway.

I risultati delle prove DSC sui singoli componenti delle celle (anodo, catodo, separatore) hanno mostrato che all'anodo la generazione di calore iniziale avviene a temperature >200°C, dopo la decomposizione del SEI presumibilmente a seguito delle reazioni esotermiche di riduzione che coinvolgono il Li intercalato e l'elettrolita o il legante (PVDF).

Al catodo, il calore è generato a 200-300°C probabilmente ad opera dalle reazioni di decomposizione dell'ossido misto che costituisce il catodo e dalle successive reazioni di ossidazione del solvente con l'ossigeno formato.

Studi futuri saranno necessari per investigare la tossicità dei gas emessi durante le prove di abuso termico e al variare del tempo di vita della cella, nonché per studiare i meccanismi delle reazioni osservate al DSC.

4 Riferimenti bibliografici

1. J. M. Tarascon, M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature* 414 (2001) 359-367.
2. *Lithium Batteries: Science and Technology* (2003), G.A. Nazri and G.Pistoia Eds., Springer Publishers, New York,
3. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", *J Power Sources* 208 (2012) 210–224.
4. P. Russo, P. Papillo, "La ricarica di veicoli elettrici: studio preliminare alla modellazione delle distanze di sicurezza", Report RdS/PAR2016/241 (2017), ENEA
5. Federal Aviation Administration, "Lithium batteries & Lithium battery-powered devices", www.faa.gov/about/office_org/headquarters_offices/ash/ash_programs/hazmat/aircarrier_info/media/battery_incident_chart.pdf (accessed 10 June 2018).
6. T. Maloney, "Lithium Battery Thermal Runaway Vent Gas Analysis", Report No. DOT/FAA/TC-15/59 (2016), U.S. Department of Transportation William J. Hughes Technical Center Aviation Research Division
7. M.D. Farrington, "Safety of lithium batteries in transportation", *J Power Sources* 96 (2001), 260–265.
8. D. Lisbona, T. Snee, "A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries", *Process. Saf. Environ* 89 (2011), 434–442.
9. J.R. Selman, S.A. Hallaj, I. Uchida, Y. Hirano, "Cooperative research on safety fundamentals of lithium batteries", *J Power Sources* 97–98 (2001), 726–732.
10. International Air Transport Association, "2017 Lithium Battery Guidance Document" (2017) <https://www.iata.org/whatwedo/cargo/dgr/Documents/lithium-battery-guidance-document-2017-en.pdf>
11. International Civil Aviation Organization, "Technical Instruction for the Safe Transport of Dangerous Goods by Air", 2017-2018 Edition <https://www.icao.int/safety/DangerousGoods/Pages/technical-instructions.aspx>

12. International Air Transport Association, "IATA Dangerous Goods Regulations (DGR)" 58th Edition (2018) <http://www.iata.org/publications/store/Pages/lithium-battery-shipping-guidelines.aspx>
13. H. Webster, "Flammability Assessment of Bulk-Packed", Report No. DOT/FAA/AR-04/26 (2004), Federal Aviation Administration, US Department of Transportation.
14. Product information Sheet, Panasonic Batteries, https://na.industrial.panasonic.com/sites/default/pidsa/files/downloads/files/panasonic_liion_battery_product_information_sheet.pdf
15. H. Bateau, T. Steinhaus, C. Schemel, A. Simeoni, G. Marlair, N. Bal, J.L. Torero, "Calculation Methods for the Heat Release Rate of Materials of Unknown Composition", *Fire Safety Science* 9 (2008), 1165-1176.
16. S. Bakhtiyari, L. Taghi-Akbari, M.J. Ashtiani, "Evaluation of thermal fire hazard of 10 polymeric building materials and proposing a classification method based on cone calorimeter results", *Fire Mater.* 39 (2015), 1–13.
17. ISO 5660-1:2015 "Reaction to fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)" (2015)
18. R. Spotnitz, J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *J Power Sources* 113 (2003), 81–100.
19. E. P. Roth, C. C. Crafts, D. H. Doughty, J. McBreen, "Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries: Thermal Abuse Performance of 18650Li-Ion Cells", SANDIA Report SAND2004-0584 (2004), Sandia National Laboratories
20. A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. S. Gozdz, G. Amatucci, J-M. Tarascon, "Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries" *J Electrochem. Soc.* 145/2 (1998), 472-477.
21. P. Biensan, B. Simon, J.P. Peres, A. de Guibert, M. Broussely, J.M. Bodet, F. Pertion, "On safety of lithium-ion cells", *Journal of Power Sources* 81–82 (1996), 906-912.
22. A. Kvasha, C. Gutierrez, U. Osa, I. de Meatza, J. Alberto Blazquez, H. Macicior, I. Urdampilleta, "A comparative study of thermal runaway of commercial lithium ion cells", *Energy* 159 (2018) 547-557.
23. J. G. Quintiere, S. B. Crowley, R. N. Walters, R. E. Lyon, D. Blake, *Fire Hazards of Lithium Batteries*, Report No. DOT/FAA/TC-TN15/17, U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration (2016).

Appendice: curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Paola Russo è Professore Associato di Chimica Industriale e Tecnologica (SSD ING-IND/27) presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

Ha conseguito l'abilitazione scientifica a professore ordinario il 28 marzo 2017.

È membro dei Consigli d'Area di Ingegneria Chimica e di Ingegneria della Sicurezza della Facoltà di Ingegneria civile e industriale, e membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in Ingegneria Chimica. Dall'aa 2012-2013 tiene il corso di Sicurezza di Prodotto e di Processo nell'Industria Chimica nell'ambito dei corsi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e Ingegneria della Sicurezza e Protezione Civile e dall'a.a. 2013- 2014 il corso di Chimica Industriale Organica per il Corso di Laurea in Ingegneria Chimica. Dall'a.a. 2008/2009 svolge seminari su "Caratteristiche principali dei materiali infiammabili: gassosi, liquidi e solidi" e "Dinamiche di propagazione degli incendi" nell'ambito dell'insegnamento di Incendi ed Esplosioni del Master di secondo livello in Ingegneria Forense presso l'Università di Napoli "Federico II";

Nel 2016 è stata Componente del Gruppo di Lavoro istituito dal Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco per la ricerca su "Algoritmi per l'individuazione delle distanze di sicurezza antincendio in installazioni per l'erogazione dei combustibili alternativi per l'autotrazione"

Nel 2016 è stata inoltre Responsabile della ricerca dal titolo "Studio di sistemi di prevenzione e protezione da incendi ed esplosioni in silos per polveri combustibili" nell'ambito dell'accordo di collaborazione con la Direzione Centrale per la Prevenzione e la Sicurezza Tecnica del Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco

Svolge attività di revisore per diverse riviste scientifiche internazionali e per l'Elsevier del libro "Dust Explosion Dynamics" di Russell A. Ogle (2014).

Nel 2016 è stata Co-Chair del Colloquium "Detonations, explosions and supersonic combustion" per il Thirty-sixth International Symposium on Combustion Seoul, Korea, 31 July- 5 August, 2016 e Co-Chair del Symposium on Computational Combustion per l' ICCMSE 2016 - 12th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Athens, Greece, 17-20 March 2016. Nel 2014 è stata Membro del Scientific Advisory Board e del Best Paper Award Committee per il X ISHPMIE-Tenth International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, Bergen, Norway, 10-14 June 2014

L'attività di ricerca è svolta su temi principalmente nel campo della sicurezza e protezione ambientale, quali:

- analisi e prevenzione di fenomeni esplosivi derivanti dall'uso di gas, polveri e miscele ibride;
- studio di sistemi di mitigazione e di protezione di apparecchiature industriali dagli effetti di esplosioni di gas e di polveri;
- studio del rischio di incendio in gallerie stradali attraverso l'impiego di modelli di calcolo CFD;
- studio della propagazione di incendi boschivi.

L'attività di ricerca è documentata da oltre 180 pubblicazioni di cui 100 su riviste internazionali e convegni internazionali peer review (Scopus, HI=23) e dal Brevetto N. 0001417526 (2015) "Apparato per le prove di infiammabilità ed esplosività di polveri uniformemente disperse".

Maria Luisa Mele è Dottoranda di Ricerca in Processi chimici per l'industria e per l'ambiente presso la Facoltà di Ingegneria civile e industriale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", dove sta svolgendo una tesi sulla sicurezza delle batterie a litio-ione. Nel 2017, si è laureata in Ingegneria Chimica presso dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza".

Allegato

Product Information Sheet

Panasonic Batteries

Panasonic Industrial Company
 A Division of Panasonic Corporation of North America
 5201 Tollview Drive, 1F-3
 Rolling Meadows, IL 60008
 Toll Free: 877-726-2228
 Fax: 847-468-5750
 Internet: www.panasonic.com/industrial/batteries-oen
 e-mail: oenbatteries@us.panasonic.com

Product: Lithium-ion Batteries
 (Li-ion)
Applicable models/sizes: All Cylindrical
 and Prismatic Lithium-ion batteries

Revision: - January 1, 2015

The batteries referenced herein are exempt articles and are **not** subject to the OSHA Hazard Communication Standard requirement. This sheet is provided as a service to our customers.

MSDS

Material Safety Data Sheets (MSDS) are a sub-requirement of the Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Hazard Communication Standard, 29 CFR Subpart 1910.1200. This Hazard Communication Standard does not apply to various subcategories including anything defined by OSHA as an "article". OSHA has defined "article" as a manufactured item other than a fluid or particle; (i) which is formed to a specific shape or design during manufacture; (ii) which has end use function(s) dependent in whole or in part upon its shape or design during end use; and (iii) which under normal conditions of use does not release more than very small quantities, e.g. minute or trace amounts of a hazardous chemical, and does not pose a physical hazard or health risk to employees.

Because all of our batteries are defined as "articles", they are exempt from the requirements of the Hazard Communication Standard, hence a MSDS is not required.

The following components are found in a Panasonic Lithium Ion battery:

Nickel Manganese Cobalt Type

| Component | Material | Formula / CAS |
|--------------------|---------------------------------------|--|
| Positive Electrode | Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide | LiMnCoO ₂ 345417-97-8 |
| Negative Electrode | Graphite | C 7440-44-0 |
| Electrolyte | Ethylene Carbonate – Solvent | C ₄ H ₈ O ₃ 96-49-1 |
| | Diethyl Carbonate – Solvent | C ₈ H ₁₆ O ₃ 105-58-8 |
| | Lithium Hexafluorophosphate – Salt | LiPF ₆ 21324-40-3 |

Cobalt Type

| Component | Material | Formula / CAS |
|--------------------|------------------------------------|--|
| Positive Electrode | Lithium Cobalt Oxide | LiCoO ₂ 12190-79-3 |
| Negative Electrode | Graphite | C 7440-44-0 |
| Electrolyte | Ethylene Carbonate – Solvent | C ₄ H ₈ O ₃ 96-49-1 |
| | Diethyl Carbonate – Solvent | C ₈ H ₁₆ O ₃ 105-58-8 |
| | Lithium Hexafluorophosphate – Salt | LiPF ₆ 21324-40-3 |

Nickel Cobalt Aluminum Type

| Component | Material | Formula / CAS |
|--------------------|--------------------------------------|--|
| Positive Electrode | Lithium Cobalt Nickel Aluminum Oxide | LiCoNiAlO ₂ 193214-24-3 |
| Negative Electrode | Graphite | C 7440-44-0 |
| Electrolyte | Ethylene Carbonate – Solvent | C ₄ H ₈ O ₃ 96-49-1 |
| | Diethyl Carbonate – Solvent | C ₈ H ₁₆ O ₃ 105-58-8 |
| | Lithium Hexafluorophosphate – Salt | LiPF ₆ 21324-40-3 |

Notice: The information and recommendations set forth are made in good faith and are believed to be accurate at the date of preparation. Panasonic Industrial Company makes no warranty expressed or implied.



DISPOSAL

All Panasonic Lithium ion batteries are classified by the federal government as non-hazardous waste and are safe for disposal in the normal municipal waste stream. These batteries, however, do contain recyclable materials. Panasonic is a Licensee of the Call2Recycle Battery Recycling Program. If you build our cells into a battery pack, please call 1-800-8-BATTERY or go to the Call2Recycle website at www.call2recycle.org for additional information on how your branded product can also participate in the program.

TRANSPORTATION

All Panasonic lithium ion batteries are not subject to the other requirements of the US Department of Transportation (DOT) Subchapter C, Hazardous Materials Regulations if shipped in compliance with 49 CFR 173.185.

Effective January 1, 2015 all Panasonic lithium ion batteries can be shipped by air in accordance with International Civil Aviation Organization (ICAO) 2015-2016 edition, Section II or Section 1B or International Air Transport Association (IATA), 56th edition, Section II or 1B, Packing Instructions (PI) 965 (Batteries), PI 966 (Batteries, packed with equipment) and PI 967 (Batteries, contained in equipment) as appropriate.

Currently all Panasonic lithium ion batteries are regulated by the International Maritime Organization (IMO), 2012 edition, 36th amendment, under Special Provisions 188 and 230.

All Panasonic lithium ion cells are tested and comply with the UN Model Regulations, Manual of Test and Criteria, Part III, subsection 38.3.

If you build any of our lithium ion cells into a battery pack, you must also assure that they are tested in accordance with the UN Model Regulations, Manual of Test and Criteria, Part III, subsection 38.3, 5th revised edition, Amendment 1.

If you plan on transporting any untested prototype battery packs contact your Panasonic Sales Representative for regulatory information.

FIRST AID

If you get electrolyte in your eyes, flush with water for 15 minutes without rubbing and immediately contact a physician. If you get electrolyte on your skin wash the area immediately with soap and water. If irritation continues, contact a physician. If the battery is ingested, call the National Capital Poison Center (NCPC) at 202-625-3333 (Collect) or your local poison center immediately.

GENERAL RECOMMENDATIONS

CAUTION: Risk of fire, explosion and burns. Do not short-circuit, crush, incinerate or disassemble battery.

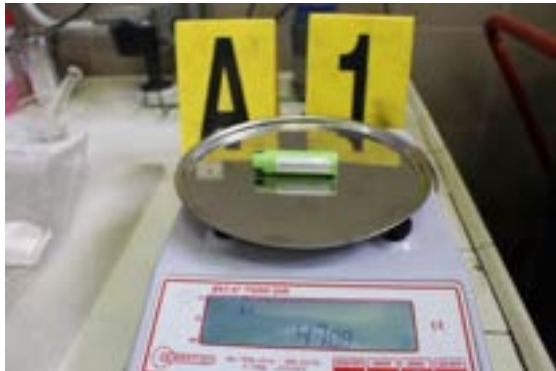
FIRE SAFETY

In case of fire, you can use dry chemical, alcohol resistant foam or carbon dioxide fire extinguishers. Cooling the exterior of the batteries will help prevent rupturing. Burning of these batteries will generate toxic fumes. Fire fighters should use self-contained breathing apparatus. Detailed information on fighting a lithium ion battery fire can be found in Guide 147 (Lithium Ion Batteries) of the US DOT Emergency Response Guide.

Notice: The information and recommendations set forth are made in good faith and are believed to be accurate at the date of preparation. Panasonic Industrial Company makes no warranty expressed or implied.

A1

NCR 18650 BM SoC=100%, 15 kW/m²



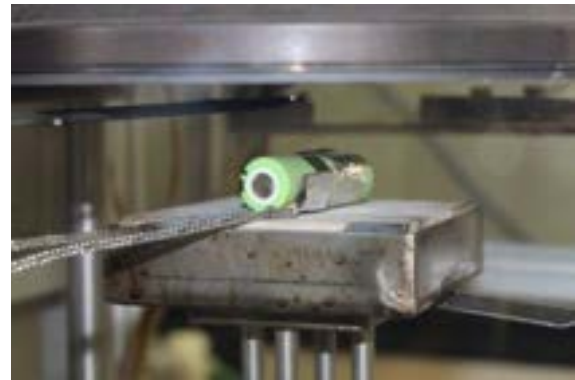
Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Campione durante la prova



Particolare del campione durante la prova



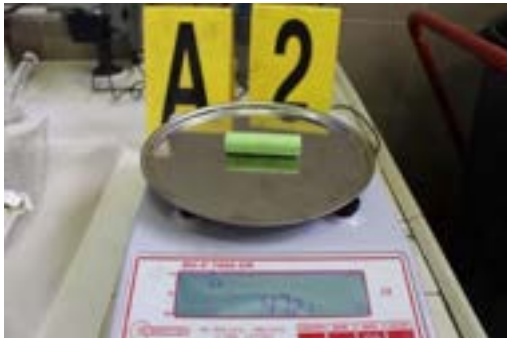
Sfiato 580 s



Aspetto del campione dopo l'esplosione 810 s

A2

NCR 18650 BM SoC=100%, 25 kW/m²



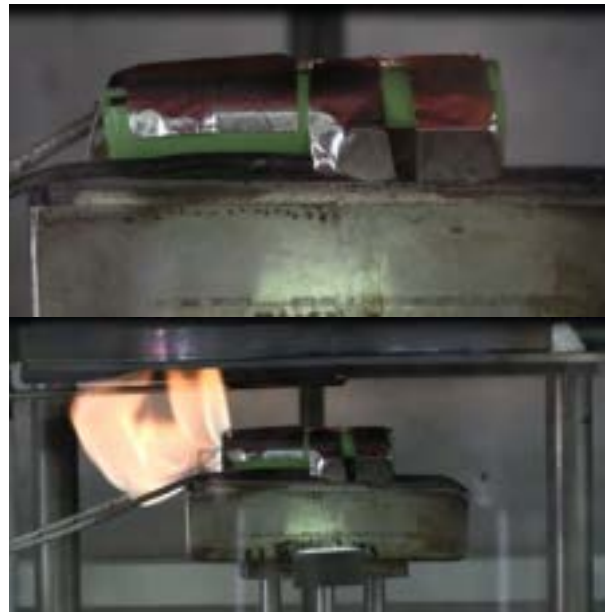
Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Particolare del campione durante la prova



Sfiato con fiamma; 300 s



Esplosione 385 s



Aspetto del campione dopo l'esplosione; 400

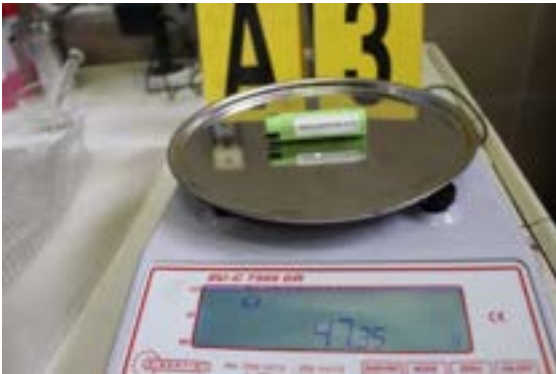


Aspetto del campione subito dopo l'esplosione; 390



Particolare del campione prima della prova

A3
NCR 18650 BM SoC=100%, 35 kW/m²



Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Campione durante la prova



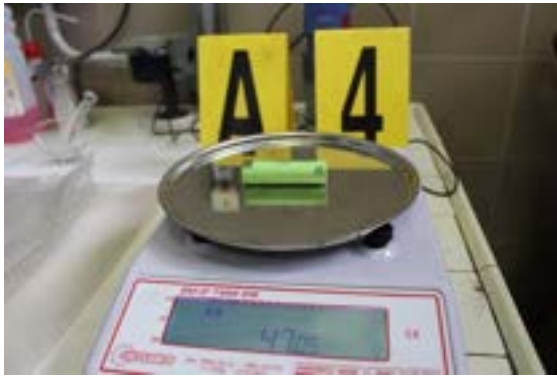
Sfiato con fiamma; 274 s



Esplosione; 315 s

A4

NCR 18650 BM SoC=100%, 50 kW/m²



Peso del campione prima della prova



Aspetto del campione subito dopo l'esplosione



Campione durante la prova



Sfiato con fiamma; 171 s



Esplosione; 226 s

C1
NCR 18650 BM SoC=50%, 25 kW/m²



Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



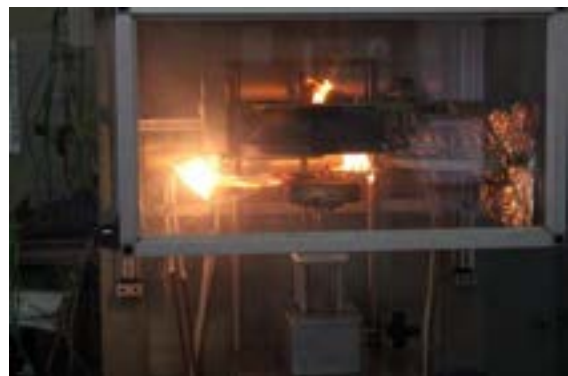
Sfiato con fiamma; 470 s



Esplosione; 580 s



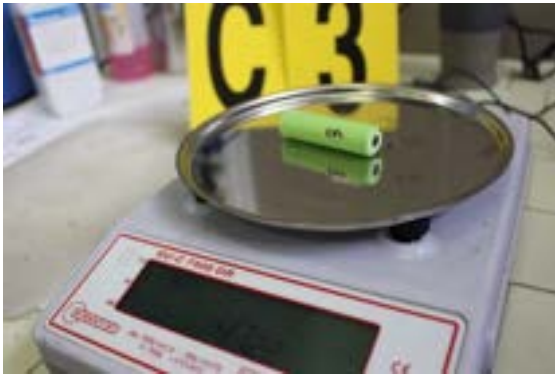
Esplosione; 580 s



Esplosione; 580 s

C3

NCR 18650 BM SoC=50%, 50 kW/m²



Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Sfiato con fiamma; 117 s



Esplosione; 148 s



Esplosione; 148 s



Aspetto del campione subito dopo l'esplosione; 148 s



Aspetto dei campioni dopo le prove

D1
NCR 18650 BM SoC=100%, 50 kW/m²



Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Particolare del campione con le termocoppie



Sfiato; 240 s



Esplosione; 272 s.



Aspetto del campione dopo la prova

D2
NCR 18650 BM SoC=100%, 35 kW/m²



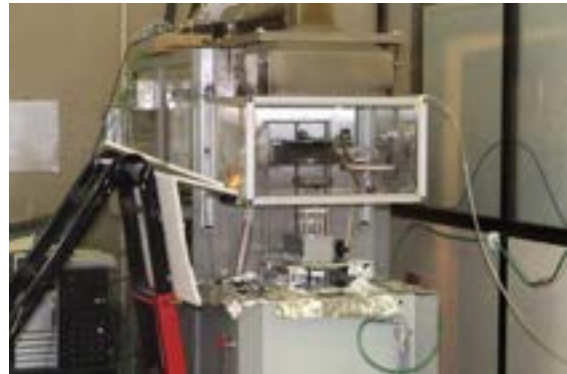
Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Sfiato; 236 s



Esplosione; 294 s



Aspetto del campione dopo l'esplosione

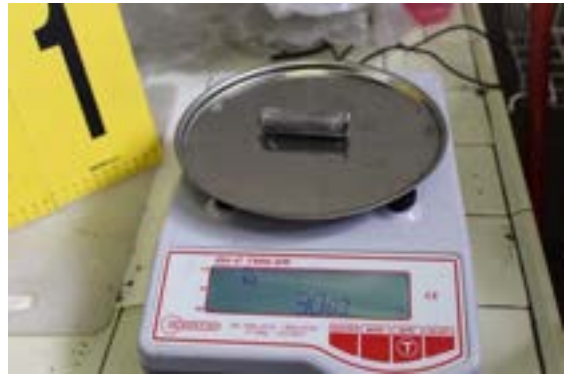


Aspetto del campione dopo la prova

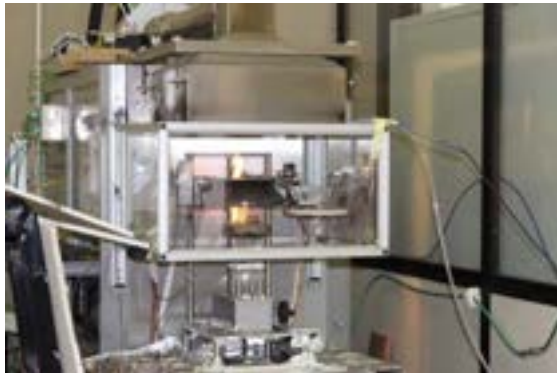
E1
NCR 18650 BM SoC=50%, 35 kW/m²



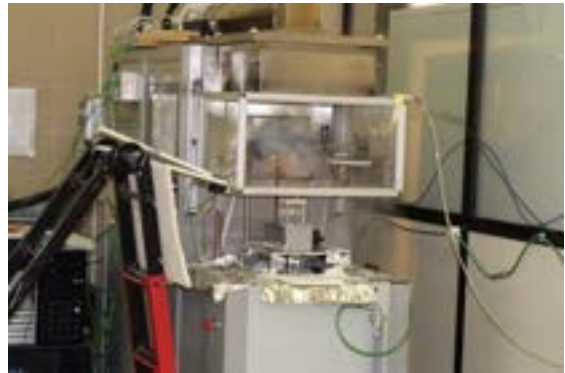
Peso del campione prima della prova



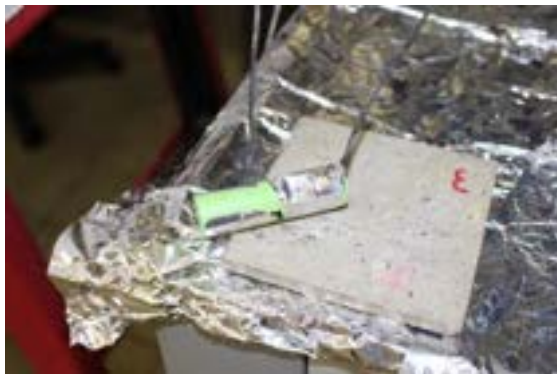
Peso del campione dopo la prova



Sfiato; 246 s



Esplosione; 324 s



Particolare del campione prima della prova



Aspetto del campione dopo la prova

E2
NCR 18650 BM SoC=50%, 50 kW/m²



Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Fumo poco prima dello sfiato; 200 s



Sfiato con fiamma; 204 s



Sfiato con fiamma; 204 s



esplosione; 230 s



Aspetto del campione dopo la prova

F1
NCR 18650 BM SoC=0%, 50 kW/m²



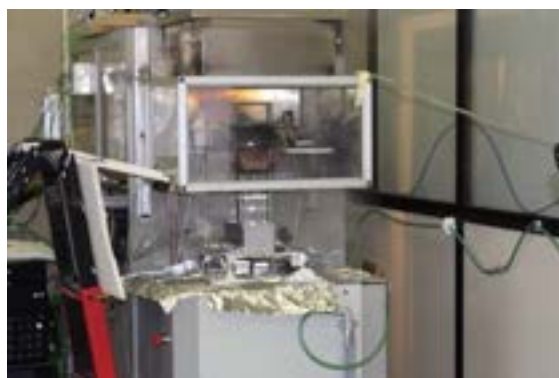
Peso del campione prima della prova



Peso del campione dopo la prova



Sfiato con fiamma; 138 s



esplosione; 196 s



Particolare del campione prima della prova



Aspetto del campione dopo la prova