



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero della Transizione Ecologica



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi critica dei modelli di reazione e realizzazione di un apparato sperimentale per lo studio del thermal runaway di celle Li-ione

P. Russo, R. Bubbico, M.L. Mele, S. Ubaldi

DIPARTIMENTO
INGEGNERIA CHIMICA
MATERIALI AMBIENTE



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/PTR2020/051

ANALISI CRITICA DEI MODELLI DI REAZIONE E
REALIZZAZIONE DI UN APPARATO SPERIMENTALE
PER LO STUDIO DEL THERMAL RUNAWAY DI CELLE LI-IONE
P. Russo, R. Bubbico, M.L. Mele, S. Ubaldi

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

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

Work package: Mobilità

Linea di attività: Analisi critica dei modelli di reazione e realizzazione di un apparato sperimentale per lo studio del thermal runaway di celle Li-ione

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Maria Pia Valentini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio e caratterizzazione delle reazioni coinvolte nel thermal runaway di celle Li-ione per lo sviluppo di un modello delle conseguenze"

Responsabile scientifico ENEA: Carla Menale

Responsabile scientifico DICMA Sapienza Università di Roma: Paola Russo

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	9
2.1 ANALISI DEI MODELLI	9
2.1.1 <i>Decomposizione del SEI</i>	10
2.1.2 <i>Reazioni all'anodo</i>	11
2.1.3 <i>Reazioni con componenti fluorurati</i>	13
2.1.4 <i>Decomposizione dell'elettrolita</i>	14
2.1.5 <i>Reazioni al catodo</i>	16
2.2 PROVE CALORIMETRICHE (DSC) SUI COMPONENTI DI CELLE A DIVERSO SOC	23
2.2.1 <i>Risultati dei test DSC</i>	23
2.3 REALIZZAZIONE DELL'IMPIANTO PER I TEST DI ABUSO TERMICO SU CELLE LI-IONE	27
2.3.1 <i>Caratteristiche dell'impianto con reattore tubolare</i>	29
2.3.2 <i>Spettroscopia infrarossa di trasformata di Fourier (FT-IR)</i>	31
<i>Figura 23: caratteristiche dello strumento FTIR</i>	31
2.3.3 <i>Analisi FTIR presenti in letteratura</i>	31
2.3.4 <i>Variazioni sperimentali ed effetti</i>	33
2.4 PROCEDURA DI CAMPIONAMENTO E METODICA GAS CROMATOGRAFICA PER LA DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DELL'ELETTROLITA IN CELLE LI-IONE	35
2.4.1 <i>Procedura di apertura delle celle</i>	35
2.4.2 <i>Procedura di estrazione dell'elettrolita</i>	36
2.4.3 <i>Standard</i>	37
2.4.4 <i>Metodiche gas-cromatografiche</i>	37
2.4.5 <i>Analisi standard</i>	38
3 CONCLUSIONI	40
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	41
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	43

Sommario

L'analisi della letteratura ha evidenziato che le reazioni coinvolte nel thermal runaway delle batterie a litio-ioni sono molte, complesse, e spesso si sovrappongono tra di loro in maniera molto varia a seconda delle condizioni operative e del tipo di batteria stesso. Inoltre, il loro svolgimento è strettamente connesso con influenze reciproche alle modalità di scambio termico, nel senso che il calore sviluppato dalle reazioni modifica il profilo termico all'interno della cella, e allo stesso tempo il profilo di temperatura influenza la cinetica delle reazioni.

In questa relazione si riportano con maggiori dettagli le informazioni relative alle cinetiche delle reazioni individuate, in funzione del tipo di materiale agli elettrodi, dell'elettrolita e di altre condizioni di funzionamento della cella quali lo stato di carica.

Sullo base dello studio della letteratura e allo scopo di determinare sperimentalmente la cinetica delle reazioni chimiche coinvolte nel thermal runaway su celle NCR18650, Panasonic sono state condotte misure in un calorimetro a scansione differenziale (DSC) sui componenti della cella (catodo, anodo, separatore) su celle a diverso stato di carica (SOC= 30%, 100%). Pertanto, è stato necessario messa a punto una procedura in sicurezza per l'apertura e il campionamento dei componenti della cella da poter effettuare anche su celle cariche. Le celle analizzate (NCR18650, Panasonic) sono celle agli ioni di litio cilindriche 18650 con catodo a base di ossido di Litio Cobalto Nichel Alluminio (LiCoNiAlO_2) e anodo di grafite. Per quanto riguarda invece l'elettrolita sulla scheda di prodotto non sono riportate informazioni precise riguardo alla composizione della soluzione elettrolitica. L'elettrolita è composto in genere da una soluzione di carbonati organici, in cui è disciolto un sale di litio, l'esafluoruro fosfato di litio (LiPF_6).

Per poter determinare la composizione della soluzione elettrolitica presente all'interno delle celle è stato messo a punto una procedura che prevede un primo step di estrazione con solvente e successiva centrifugazione di tale soluzione e come secondo step l'analisi strumentale per l'identificazione e la quantificazione dei diversi composti presenti. Per l'analisi strumentale si è utilizzata la tecnica gascromatografica (GC) accoppiata a due diversi rivelatori: rivelatore a fotoionizzazione (GC-FID) e spettroscopia di massa (GC-MS).

Parallelamente alla caratterizzazione dei componenti della cella, si è proceduto alla realizzazione di un impianto in cui poter svolgere test di abuso termico su celle singole e sistemi multi-cella in atmosfera controllata (azoto o aria). L'impianto include un reattore tubolare, un supporto estraibile per le celle, un forno, un data-logger per il monitoraggio delle condizioni di temperatura e pressione e un sistema di regolazione dei flussi in ingresso ed in uscita. Il reattore è costituito da una camera cilindrica in acciaio 316L dotata di flange alle estremità in grado di funzionare ad alte pressioni (10 bar) e alta temperatura (300°C). L'uscita del sistema di prova è collegata ad una serie di trappole per l'assorbimento e successiva analisi dei gas emessi durante i test. Il reattore è previsto che verrà collegato ad un FT-IR in corso di installazione.

I risultati ottenuti in questa prima fase di studio e di sperimentazione verranno poi utilizzati per sviluppare un modello delle conseguenze, che incorpori le cinetiche delle reazioni chimiche.

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 "Studio e caratterizzazione delle reazioni coinvolte nel thermal runaway di celle Li-ione per lo sviluppo di un modello delle conseguenze".

In particolare, l'attività si è inizialmente focalizzata sullo studio del thermal runaway che si verifica quando le diverse reazioni esotermiche all'interno della cella avvengono in maniera incontrollata, ovvero quando il calore prodotto da tali reazioni non è più compensato dal calore disperso; in queste condizioni la temperatura continua ad aumentare indefinitamente a sua volta accelerando le reazioni esotermiche. Questa fase incontrollata, che porta ad un forte aumento di pressione e temperatura all'interno della cella, può terminare con l'esplosione della stessa, ed al molto probabile innesco, con relativo incendio, dei gas infiammabili liberati.

Dall'analisi della letteratura è apparso che le reazioni che più comunemente si riscontrano durante il thermal runaway, posso essere schematizzate secondo la seguente sequenza (Fig. 1):

- decomposizione del SEI: questo strato è metastabile e si può decomporre in maniera esotermica ad una temperatura generalmente compresa tra 90 e 120 °C;
- reazioni esotermiche tra l'elettrolita e il litio intercalato nell'anodo: tipicamente a partire da circa 100-120 °C;
- reazioni tra il litio intercalato e il fluoro del binder: contemporaneamente alle precedenti;
- decomposizione esotermica dell'elettrolita: si innesca intorno ai 200 °C;
- reazioni in corrispondenza del catodo. Agli stessi valori di temperatura cominciano ad avvenire una serie di reazioni che coinvolgono sia lo stesso materiale attivo che reagisce con l'elettrolita con effetto fortemente esotermico, sia la produzione di ossigeno, che a sua volta può reagire esotermicamente con l'elettrolita. La presenza dell'ossigeno può dar luogo ad ulteriori reazioni di combustione che di conseguenza possono portare a forti innalzamenti di pressione e temperatura all'interno della cella;
- In caso di sovraccarica, ulteriori reazioni riguardano la formazione di litio metallico e la sua reazione con l'elettrolita e il binder.

Le informazioni relative alle cinetiche delle reazioni individuate, in funzione del tipo di materiale agli elettrodi, dell'elettrolita e di altre condizioni di funzionamento della cella, quali lo stato di carica, sono state riportate in dettaglio nella presente relazione.

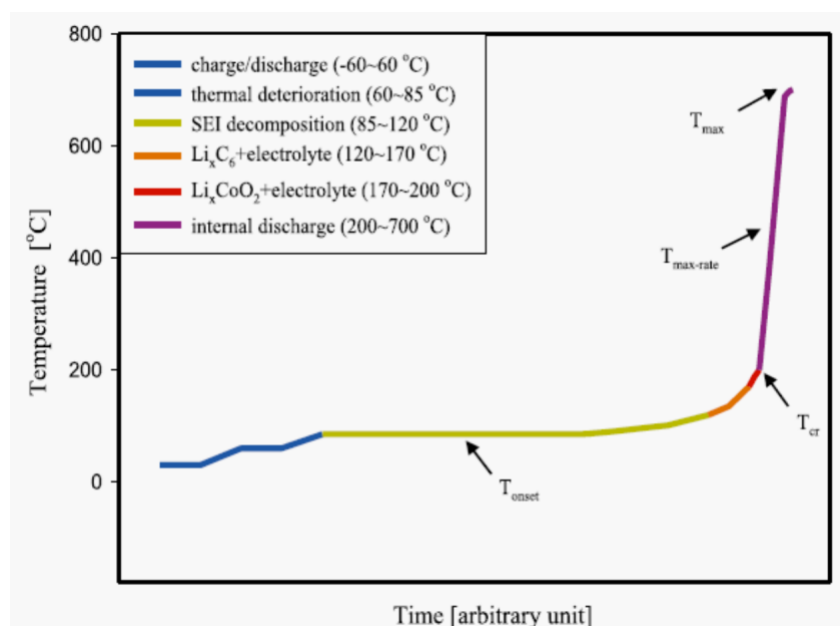


Figura 1: Andamento della Temperatura nel tempo in una cella Li ione con catodo: ossido di litio-cobalto

Le reazioni caratteristiche coinvolte nel thermal runaway e le rispettive cinetiche dipendono come già detto dalla chimica della cella e dal suo stato di carica, per cui per poter analizzare il comportamento delle specifiche celle è necessario condurre misure di cinetica di reazione sui singoli componenti della cella (catodo, anodo, elettrolita e separatore). Tra le metodologie sperimentali disponibili per tali analisi la calorimetria a scansione differenziale (DSC) riveste un ruolo rilevante. Pertanto, in questo studio sono riportati i risultati di prove DSC sui componenti delle singole celle (catodo anodo e separatore) e su celle preventivamente caricate a diversi SOC .

Per quanto riguarda l'elettrolita, gli elettroliti attualmente utilizzati nelle batterie agli ioni di litio sono costituiti principalmente da sale LiPF_6 disciolto in una miscela di solventi carbonati come etilencarbonato (EC), dietilencarbonato (DEC) e dimetilcarbonato (DMC). Questi solventi presentano un basso flashpoint, sono di conseguenza altamente infiammabili y. Mentre il sale LiPF_6 decompone a 200°C per dare LiF e PF_5 . In letteratura è riportato che durante il thermal runaway sono possibili reazioni di decomposizione dell'elettrolita a cui vanno poi aggiunte quelle di ossidazione totale o parziale del solvente. La decomposizione dell'elettrolita è una reazione multistadio e avviene principalmente negli intervalli $200\text{--}220^\circ\text{C}$, $220\text{--}250^\circ\text{C}$ e $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Le reazioni sono in parte endotermiche e in parte esotermiche

Tuttavia, il rischio per la sicurezza derivante dalla decomposizione dell'elettrolita dipende non solo dalla natura fortemente esotermica della reazione, ma anche dalla elevata formazione di gas che può causare l'apertura della cella e il rilascio di gas tossici e/o infiammabili. La formazione di gas è ovviamente il risultato dell'ossidazione del solvente al catodo e della riduzione del solvente all'anodo. I gas principali sono CO , CO_2 , CH_2 , C_2H_6 , H_2 e HF [1]. Inoltre, è possibile la formazione di POF_3 , ma essendo questo un composto molto instabile ed essendo prodotto in piccole quantità è difficile rilevarlo.

Sulla base di queste considerazioni è stata messa a punto una procedura per studiare la composizione della soluzione elettrolitica presente all'interno delle celle basata sull'estrazione con solvente e la successiva identificazione e quantificazione dei diversi composti presenti mediante tecnica gascromatografica.

Come è noto, la finestra operativa delle batterie agli ioni di litio (LIBs), in termini di temperatura e voltaggio della cella, è ridotta ad uno stretto intervallo di valori. Per identificare le rispettive condizioni di stabilità sono condotti test di abuso sulle LIBs. I rischi e pericoli sull'ambiente e/o sulla salute umana, causati da tali situazioni, sono valutabili in termini di specie gassose emesse durante lo sfiato (venting), o il thermal runaway.

I test di abuso sono uno strumento prezioso per valutare il comportamento di sicurezza dei LIB e per determinarne il potenziale di rischio. Inoltre, possono essere valutate misure per migliorare la sicurezza intrinseca delle celle e di interi sistemi di batterie. Poiché i test di abuso su interi sistemi sono costosi (ad esempio, nel caso di un veicolo elettrico) e richiedono un ambiente di test ben attrezzato e sicuro, cosa rara da trovare per i dispositivi più grandi in prova, test di abuso su singola cella fino al modulo sono usati in sostituzione.

Le condizioni di test di abuso scelte possono riflettere gli scenari più probabili o peggiori. È possibile ottenere parametri fisici importanti come la pressione rilasciata (cioè il volume del gas emesso) e la temperatura. Inoltre, l'applicazione di metodi analitici dedicati consente un'analisi qualitativa e quantitativa dei composti gassosi emessi. I dati chimici ottenuti devono poi essere trasferiti agli scenari di esposizione per consentire la classificazione dei risultati ai valori soglia tossicologici. Lo scenario peggiore potrebbe essere un incidente durante la produzione, la movimentazione, lo stoccaggio o l'assemblaggio delle celle LIB o durante l'uso, il surriscaldamento della batteria dello smartphone o un grave incidente di un veicolo elettrico con molte celle all'interno. Per tutti questi scenari, i test di abuso intenzionale sono una buona scelta per valutare in anticipo il rischio e le contromisure da adottare.

Le sostanze emesse possono essere infiammabili, tossiche, mutagene, corrosive, ecc. Pertanto, devono essere identificati e quantificati i composti principali emessi (da % Vol fino a diverse centinaia di ppm) fino a tracce di composti (diverse ppm). Questo rischio chimico è spesso trascurato quando vengono condotti test di abuso, forse perché sono richiesti per lo più strumenti appositamente dedicati e sofisticati e personale qualificato. Tuttavia, l'analisi chimica è essenziale, ad esempio, per una valutazione del rischio di celle e dispositivi, per la valutazione di sistemi di filtraggio per i gas emessi, ecc. Un ulteriore aspetto dell'applicazione di tecniche analitiche dedicate è anche la capacità di eseguire analisi post mortem, analisi dei guasti e sviluppo di nuovi materiali cellulari e prodotti chimici cellulari.

Una varietà di sostanze chimiche è presente nella LIB (ad esempio, elettrolita) o può essere il prodotto di una reazione chimica di questi composti (prodotto del primo ciclo per formare il SEI, rottura del SEI a causa del calore, ecc.). La maggior parte di questi composti si trova in quantità quantitative nella fase gassosa nel corso di un test di abuso.

Alcuni ricercatori hanno studiato i meccanismi di formazione di questi gas e gli effetti dello stato di carica (SOC), del tipo di batteria e dell'invecchiamento della batteria sui componenti e sulle quantità di gas rilasciato.

Sono state identificate più di 100 sostanze organiche a seguito dell'innesco con fiamma del thermal runaway di celle Li-ione. I risultati hanno mostrato che le sostanze emesse includono principalmente anidride carbonica (CO_2), monossido di carbonio (CO), idrogeno (H_2) e idrocarburi con un basso numero di atomi di carbonio come metano (CH_4), etilene (C_2H_4) ed etano (C_2H_6). Confrontando diversi materiali catodici, il numero di composti trovati diminuisce nell'ordine di: $\text{LCO} > \text{NMC} > \text{LMO} > \text{LFP}$. È interessante notare che il numero più grande è stato trovato per un SOC del 100%. All'aumentare del SOC, è stato riscontrato che la concentrazione di CO_2 diminuisce, le concentrazioni di CO e CH_4 aumentano, l' H_2 rimane relativamente invariato e gli idrocarburi totali variavano tra il 20% e il 30%. È stato riscontrato un forte aumento delle emissioni di CO con

l'aumento della capacità. Invece, i prodotti della combustione come naftalene, benzene, pentadiene, stirene, toluene, xilene e indene non hanno mostrato un aumento distinto rispetto al CO e sono rimasti a livelli di concentrazione da diverse a decine di ppm (le concentrazioni sono state stimate con un metodo semiquantitativo). A causa della tossicità della CO, questi risultati hanno un impatto sul potenziale rischio dei LIB con capacità maggiore.

Oltre al CO, i gas emessi contengono concentrazioni variabili di HF altamente tossico e di idrocarburi fluorurati. I solventi organici nell'elettrolita LIB e il sale conduttivo LiPF_6 sono risultati essere la principale fonte delle specie gassose come il trifluoruro di fosforile (POF_3) e il pentafluoruro di fosforo (PF_5) ottenuti in presenza di acqua dalla reazione dell'esafluoruro fosfato di litio (LiPF_6).. Alcuni autori hanno sottolineato che la tossicità dell'HF è ben nota, mentre la tossicità del POF_3 è sconosciuta. Tuttavia, POF_3 potrebbe essere più tossico dell'HF come nel caso dell'analogo del cloro. Da esperimenti con un calorimetro a cono, è stata stimata una produzione di POF_3 di circa 1:20 della produzione di HF. Ma l'effetto del SOC sul tasso di produzione di HF non è ancora chiaro.

Per condurre i test di abuso termico, si è scelto quindi di realizzare un sistema di prova che permetta da una parte di controllare le condizioni di temperatura, pressione e atmosfera di reazione a cui sono testate le celle, e dall'altra che permetta l'analisi in tempo reale dei composti gassosi. Tra le tecniche sperimentali utilizzabili allo scopo, la spettroscopia infrarossa di trasformata di Fourier (FTIR) risulta ottimale per la sua capacità di misurare quasi tutti i gas, combinata con la robustezza e l'affidabilità della tecnologia. È uno strumento eccellente per l'analisi qualitativa e quantitativa e per le sue caratteristiche di rapidità e rispetto dell'ambiente. La spettroscopia infrarossa si basa sul principio che le vibrazioni dei legami molecolari, eccitate da radiazione di frequenza opportuna, possono adsorbire la radiazione infrarossa secondo il loro caratteristico gruppo funzionale, nell'intervallo della radiazione elettromagnetica.

Lo spettro ottenuto dalla spettroscopia infrarossa rappresenta l'impronta digitale di un campione. Consiste di picchi corrispondenti alle frequenze delle vibrazioni tra i legami degli atomi del materiale. Poiché i composti sono costituiti da una combinazione unica di atomi, i loro profili a infrarossi li rendono riconoscibili in modo ineguale. Questa tecnica abbinata a moderni algoritmi software è un ottimo strumento per caratterizzare campioni solidi, liquidi o gassosi con l'ausilio di diversi accessori a seconda dello stato fisico. Riguardo le emissioni dalle celle mediante la spettroscopia FT-IR è possibile valutare i tassi di emissione di gas, i volumi totali di emissione di gas e le quantità di HF e di CO_2 , di composti fluorurati e dei prodotti di decomposizione e di combustione dell'elettrolita.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Analisi dei modelli

Come è noto la thermal runaway (TR) si verifica quando le diverse reazioni esotermiche all'interno della cella avvengono in maniera incontrollata, ovvero quando il calore prodotto da tali reazioni non è più compensato dal calore disperso; in queste condizioni la temperatura continua ad aumentare indefinitamente a sua volta accelerando le reazioni esotermiche. Questa fase incontrollata, che porta ad un forte aumento di pressione e temperatura all'interno della cella, può terminare con l'esplosione della stessa, ed al molto probabile innesco, con relativo incendio, dei gas infiammabili liberati.

Le reazioni coinvolte durante condizioni di abuso delle batterie a litio-ioni sono molte, complesse, e spesso si sovrappongono tra di loro in maniera molto varia a seconda delle condizioni operative e del tipo di batteria stesso. Inoltre, il loro svolgimento è strettamente connesso con influenze reciproche alle modalità di scambio termico, nel senso che il calore sviluppato dalle reazioni modifica il profilo termico all'interno della cella, e allo stesso tempo il profilo di temperatura influenza la cinetica delle reazioni.

In maniera del tutto generale, le reazioni che più comunemente si riscontrano durante la degenerazione di una batteria agli ioni di litio, possono essere schematizzate secondo la seguente sequenza:

- L'intero processo generalmente comincia con la decomposizione del SEI: questo strato è metastabile e si può decomporre in maniera esotermica ad una temperatura generalmente compresa tra 90 e 120 °C. A seguito di ciò viene a mancare l'effetto di protezione dell'elettrodo negativo nei confronti del solvente;
- In conseguenza del deterioramento del SEI e del progressivo incremento di temperatura, si innescano delle reazioni esotermiche tra l'elettrolita e il litio intercalato nell'anodo. Tipicamente questo avviene a cominciare da circa 100-120 °C;
- Contemporaneamente possono avvenire reazioni tra il litio intercalato e il fluoro del binder;
- Intorno ai 200 °C si innesca la decomposizione esotermica dell'elettrolita;
- Agli stessi valori di temperatura cominciano ad avvenire una serie di reazioni in corrispondenza del catodo. Queste coinvolgono sia lo stesso materiale attivo che reagisce con l'elettrolita con effetto fortemente esotermico, sia la produzione di ossigeno, che a sua volta può reagire esotermicamente con l'elettrolita. La presenza dell'ossigeno può dar luogo ad ulteriori reazioni di combustione che di conseguenza possono portare a forti innalzamenti di pressione e temperatura all'interno della cella;
- In caso di sovraccarica, ulteriori reazioni riguardano la formazione di litio metallico e la sua reazione con l'elettrolita e il binder

La sequenza qui sopra illustrata è arbitraria ed è una delle tante proposte in letteratura; ad esempio, spesso le reazioni di decomposizione del SEI sono incluse tra quelle relative all'anodo, e così via. Questo è giustificato dal fatto che tutte le reazioni coinvolte avvengono all'interno di un intervallo più o meno esteso di temperatura, e questi diversi intervalli si sovrappongono tra di loro in maniera variabile a seconda del tipo di cella e delle condizioni operative.

Di seguito si riportano con maggiori dettagli le informazioni relative alle cinetiche delle reazioni individuate, in funzione del tipo di materiale agli elettrodi, dell'elettrolita e di altre condizioni di funzionamento della cella quali lo stato di carica.

2.1.1 Decomposizione del SEI

L'elettrodo negativo è protetto da una pellicola chiamata Solid Electrolyte Interface (SEI). Il SEI è uno strato di materiale che si forma durante il primo ciclo di carica sulla superficie dell'anodo a base di carbonio mediante riduzione elettrolitica. Il SEI impedisce ulteriori reazioni tra l'anodo e l'elettrolita, come corrosione o cointercalazione, allo stesso tempo il SEI è permeabile agli ioni di litio [1].

La composizione del SEI è un argomento molto dibattuto. Dipende fortemente da numerosi fattori, i quali contribuiscono alle proprietà del SEI, come, ad esempio, il tipo di carbone utilizzato e i trattamenti superficiali che subisce prima del suo impiego, la composizione dell'elettrolita e, infine, le condizioni operative che possono essere molto differenti.

Il SEI è un'interfase tra il materiale attivo e l'elettrolita, è ovvio che le proprietà di entrambe queste fasi siano fondamentali. Il SEI si forma essenzialmente sulla superficie del materiale attivo negativo carbonioso, quindi il tipo di carbonio influisce in modo significativo sulla formazione del SEI.

Ciò rende impossibile normalizzare o generalizzare la composizione o anche il contenuto di SEI. Nel SEI può essere presente un gran numero di sali inorganici (precipitati) originati dalla riduzione del sale. La Fig.2 elenca quelli che si ritengono essere i componenti principali del SEI mentre in Fig. 3 sono riportate le tipiche reazioni di formazione del SEI riportate in letteratura [1,2].

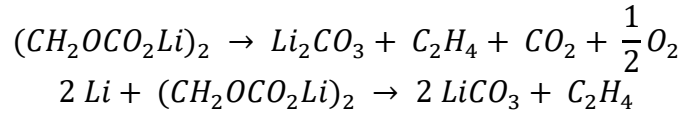
Component	Present	Not present	Notes
$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	[11,15,28–30]		Being a two electron reduction product of ethylene carbonate (EC); it is found mostly in the SEI of the EC based electrolytes.
ROCO_2Li	[11,15,19,29,31]		They are present in the outer layer of the SEI and are absent near Li [32]. They occur in most propylene carbonate (PC) containing electrolytes, especially when the concentration of PC in the electrolyte is high.
Li_2CO_3	[11,31–33]	[16,27,34,35]	Not always present [18]. Normally present in the SEI formed in EC or PC based electrolytes. It may also appear as a reaction product of semicarbonates with HF or water or CO_2 .
ROLi	[15,16,35–39]		Most commonly found in the SEI formed in ether electrolytes like tetrahydrofuran (THF), but may also appear as dimethyl carbonate (DMC) or ethyl methyl carbonate (EMC) reduction product [40]. It is soluble and may thus undergo further reactions [41].
LiF	[27,32,34]		Mostly found in electrolytes comprising of fluorinated salts like LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 . It is a major salt reduction product. HF contaminant also reacts with semi carbonates to give LiF byproduct. Amount of LiF increases during storage [42].
Li_2O Polycarbonates	[34,43,44] [27,45]	[18,26,27]	It may be a degradation product of Li_2CO_3 during Ar^+ sputtering in the XPS experiment. Present in the outermost layer of the SEI, close to the electrolyte phase. This part imparts flexibility to the SEI.
LiOH	[30,46,47]	[27,43]	It is mainly formed due to water contamination [48,49]. It may also result from reaction of Li_2O with water or with ageing [35].
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	[35,39]		It is found to be present in 18650 cells assembled in Argonne National Labs containing 1.2 M LiPF_6 in EC:EMC (3:7) electrolyte. Li carboxylate and Li methoxide were also found in their SEI [35].
HCOLi	[19]		It is present when methyl formate is used as co-solvent or additive.

Figura 2: Componenti principali del SEI

Formation of Primary SEI	Formation of Secondary SEI
$\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$	$\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiF} + 2\text{HF} + \text{POF}_3$
$\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PF}_3\text{O} + 2\text{HF}$	$2\text{HF} + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiF} + \text{H}_2\text{CO}_3$
$\text{PF}_5 + n\text{Li}^+ + n\text{e}^- \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_x\text{PF}_y$	$\text{PFO}_3 + \text{Li}^+ \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_x\text{POF}_{3-x}$
$\text{PF}_3\text{O} + n\text{Li}^+ + n\text{e}^- \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_x\text{POF}_y$	
$\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{LiOH} + 0.5\text{H}_2$	
$2\text{EC} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{CH}_2\text{OCOOLi})_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$(\text{CH}_2\text{OCOOLi})_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + 0.5\text{O}_2$
$\text{EC} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2\text{Li} + (\text{CH}_2\text{OCOOLi})_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$
$\text{DEC} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOLi} + \text{C}_2\text{H}_5$	
$\text{DMC} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OCOOLi} + \text{CH}_3$	

Figura 3: tipiche reazioni di formazione del SEI riportate in letteratura

Il SEI si ritiene sia costituito sia da componenti stabili (come il carbonato e il fluoruro di litio) che da componenti metastabili. Esempi di decomposizione esotermica dei componenti metastabili sono:



Naturalmente la particolare composizione del SEI dipende anche dal tipo di elettrolita e dal tipo di solvente utilizzati.

Per la reazione di decomposizione del SEI si assume una cinetica dello pseudo-primo ordine, di tipo Arrhenius:

$$\frac{dc^{sei}}{dt} = -A^{sei} \exp\left[\frac{-E_a^{sei}}{R_g T}\right] c^{sei}$$

Valori rappresentativi dell'energia di attivazione e del fattore di frequenza, per un intervallo medio di temperature iniziali, sono 1,35 kJ/mol e $1,7 \cdot 10^{15} s^{-1}$.

Altri valori dei parametri cinetici di questa e delle altre reazioni illustrate nel seguito del paragrafo possono essere ricavati dalla Figura 12.

Come già detto, il valore di temperatura in corrispondenza del quale si ha l'inizio delle reazioni di decomposizione del SEI è molto variabile; tipicamente va dai 100 °C [3,4], a 130 °C [5], ma in letteratura [6] sono riportati anche valori molto più bassi (69°C).

A seguito del consumo di SEI, hanno luogo le reazioni di decomposizione dell'anodo, tra l'elettrolita e il litio in esso intercalato, e alcuni dei prodotti di tali reazioni possono rigenerare un nuovo strato protettivo denominato SEI secondario. Di conseguenza lo spessore del SEI deriva da un bilancio tra le reazioni di decomposizione e quelle di rigenerazione secondo la

$$\frac{dc_{SEI}}{dt} = \frac{dc_{SEI}^d}{dt} - \frac{dc_{SEI}^g}{dt}$$

dove la velocità di rigenerazione dello strato protettivo è data da

$$\frac{dc_{SEI}^g}{dt} = K_{SEI}^g \cdot \frac{dc_{Li+Ele}}{dt}$$

con $K=5$, mentre tutti gli altri termini hanno il consueto significato. Le reazioni di rigenerazione del SEI sono frequentemente riscontrate tra 120 e 250 °C.

Una espressione globale comunemente citata per rappresentare la dinamica di composizione del SEI è [7]:

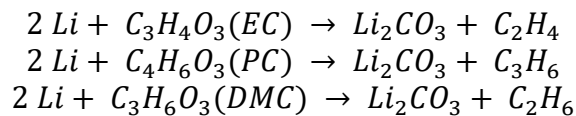
$$\frac{dx_{SEI}}{dt} = -A_{SEI} x_{SEI} \exp\left(-\frac{E_{SEI, Li}}{k_B T}\right) + K A_{LiC} x_{LiC} \exp\left(-\frac{E_{LiC}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{t_{SEI}}{t_{SEI, Ref}}\right)$$

2.1.2 Reazioni all'anodo

Come già detto queste reazioni iniziano ad avvenire intorno ai 100 °C, ma anche in questo caso sono riportati in letteratura valori più bassi della temperatura di innesco (68 °C) [6]. L'effetto termico ad esse associato è molto rilevante per il bilancio complessivo della cella, con valori medi che si aggirano intorno ai 2000±300 J/g.

Tenendo conto che la composizione dell'anodo è piuttosto costante nelle varie tipologie di celle prodotte, le reazioni che avvengono all'anodo tra il litio intercalato e l'elettrolita sono relativamente

semplici da identificare, dipendendo principalmente proprio dal tipo di elettrolita impiegato; alcuni esempi possono essere i seguenti:



Dato che lo strato di SEI è in equilibrio dinamico per via delle sue reazioni di ricostituzione, i reagenti sono sempre costretti a diffondere al suo interno, per cui è stata inizialmente proposta una cinetica di tipo diffusivo [8,9]:

$$\begin{aligned} R_{\text{SEI}} &= \frac{dx_{\text{SEI}}}{dt} = -A_{\text{SEI}}x_{\text{SEI}}\exp\left(-\frac{E_{\text{SEI}}}{k_B T}\right) \\ R_{\text{LiC}} &= \frac{dx_{\text{LiC}}}{dt} = -A_{\text{LiC}}x_{\text{LiC}}\exp\left(-\frac{E_{\text{LiC}}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{t_{\text{SEI}}}{t_{\text{SEI,Ref}}}\right) \\ \frac{dt_{\text{SEI}}}{dt} &= A_{\text{LiC}}x_{\text{LiC}}\exp\left(-\frac{E_{\text{LiC}}}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{t_{\text{SEI}}}{t_{\text{SEI,Ref}}}\right) \end{aligned}$$

dove, oltre ai consueti termini, x rappresenta la concentrazione adimensionale, k_B la costante di Boltzmann e t lo spessore del SEI, che, come visto sopra, determina in maniera fondamentale la velocità di reazione del litio con l'elettrolita.

Per un elettrolita composto da 1M LiPF₆ in 1:2 EC:DEC è stato riportato un effetto termico di 1714 J/g di carbonio, un'energia di attivazione di $1,35 \cdot 10^5$ J/mol e un fattore di frequenza di $2,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [3].

Du Pasquier et al. [10] riportano un valore cumulativo per la decomposizione del SEI e per le reazioni all'anodo con un elettrolita di composizione 1M LiPF₆ in 2:1 EC:DMC pari a circa $7,5 \cdot 10^4$ J/mol di litio, valore intermedio tra $2,84 \cdot 10^4$ J/mol di litio, riportato da Biensan et al. [11] per un elettrolita 1M LiPF₆ in 1:1:3 PC:EC:DMC, e $1,2 \cdot 10^5$ J/mol di litio riportato da Lampe-Onnerud et al. [12] per la reazione tra LiC₆ e un elettrolita LiPF₆ in EC/DMC.

Nella seguente Figura 4 sono riportati i valori dei parametri relativi ai picchi rilevati nell'analisi termica di un anodo di grafite litiato sottoposto a velocità di riscaldamento pari a 5, 10 e 15 °C/min (Fig. 5).

Determined thermal triplets and standard error (st.err.) of the lithiated anode decomposition reactions.

	Total	Peak I.	Peak II.	Peak III.
<i>h</i>, Heat release Jg⁻¹	-934.08	-1312	-479.397	-208.15
mean (st. err.)	(76.47)	[29]	(63.0)	(2339.4)
<i>E</i>, Activation energy/J 10⁻¹⁹	-	2.24 [29]	2.69 (0.41)	1.60 (0.57)
(st. err.)				
<i>A</i>, Frequency factor/s⁻¹ (st. err.)	-	1.67 10 ¹⁵ [29]	1.78 (0.52) 10 ¹⁴	5.62 (3.16) 10 ⁶

Figura 4. Parametri delle reazioni di decomposizione dell'anodo litiato.

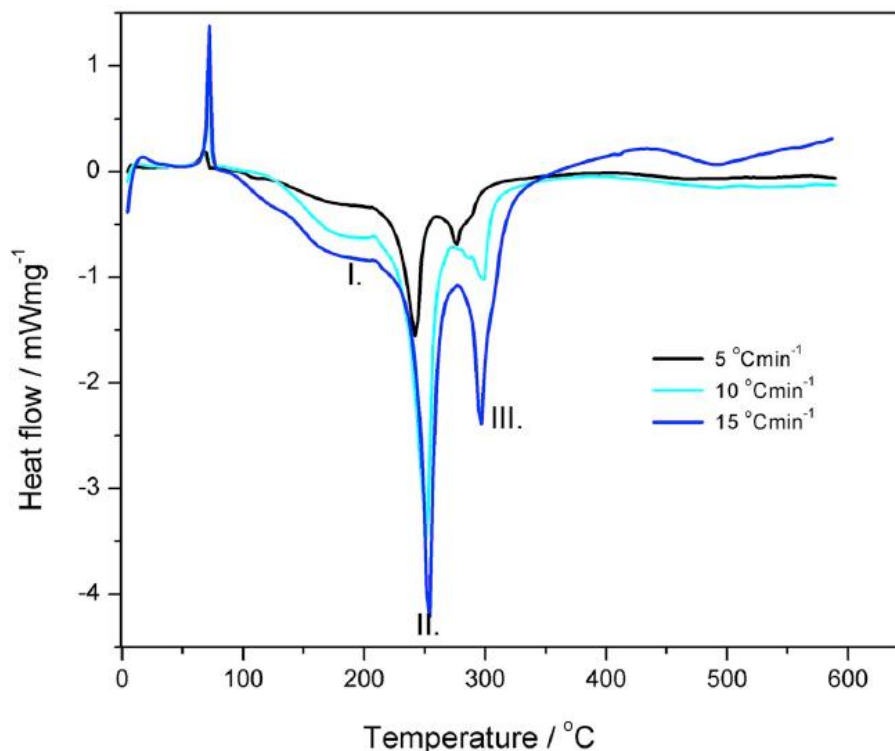


Figura 5: Analisi termica di un anodo di grafite litiato sottoposto ad una velocità di riscaldamento di 5, 10 e 15 °C/min [13].

Il comportamento di tutti i picchi, a parte il primo, legittima l'impiego di una cinetica di tipo Arrhenius, come proposto già in prima approssimazione per la decomposizione del SEI. Tuttavia, lo spostamento del primo picco con la velocità di riscaldamento, indica la necessità di impiegare una diversa cinetica, come del resto anticipato già da Richard e Dahn nel loro lavoro originale [13].

Si osserva per inciso come in questa fase, nonostante la presenza di gas infiammabili, non è possibile una reazione di combustione a causa della mancanza di ossigeno all'interno della cella.

2.1.3 Reazioni con componenti fluorurati

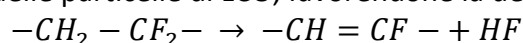
Tipicamente un anodo contiene circa 8-12% di legante (binder) fluorurato, che può reagire con il litio, sia metallico che intercalato, secondo diverse possibili reazioni. Sulle reazioni possibilmente coinvolte in questo step c'è ancora molta incertezza in letteratura, per diversi motivi, quali ad esempio il fatto che il litio deve diffondere attraverso la grafite per andare a reagire con il binder e quindi la sua disponibilità è altamente incerta.

In generale anche per questo passaggio del thermal runaway si assume valida una cinetica di tipo Arrhenius:

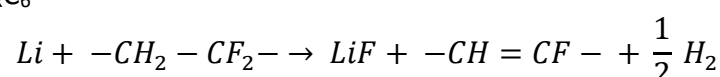
$$\frac{dx_B}{dt} = -A_B x_B \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right)$$

dove il pedice B sta per "binder".

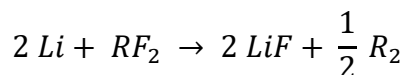
È stato suggerito che il PVDF formerebbe legami idrogeno che aumentano la concentrazione delle specie acide sulla superficie delle particelle di LCO, favorendone la decomposizione [14, 15]:



e per reazione con Li_xC_6



o più in generale



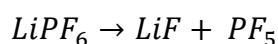
Ad ogni modo, a seconda della composizione dell'anodo, sono riportati valori del calore di reazione che vanno da $3,8 \cdot 10^4$ a $7,2 \cdot 10^4$ J/mol di litio [16], e l'intervallo di temperatura interessato va dai 200 °C ai 290 °C [4,11], anche se picchi sono stati rilevati fino a 350 °C [11].

2.1.4 Decomposizione dell'elettrolita

Al di sopra dei 130 °C si ha la fusione del separatore, che comporta un cortocircuito interno tra gli elettrodi. Questo porta ad ulteriore sviluppo di calore con innesco delle reazioni di decomposizione dell'elettrolita. Per separatori convenzionali (composti prevalentemente da PP, PE, ecc. e loro diverse combinazioni), la temperatura di decomposizione varia tra 130 e 170 °C. Il processo di fusione è endotermico e questo comporta un rallentamento della crescita di temperatura all'interno della cella; inoltre, nella fase iniziale si ha l'occlusione dei fori del separatore con conseguente passaggio ostacolato degli ioni e corrispondente aumento della resistenza interna della cella; questa combinazione di condizioni tende quindi ad ostacolare, almeno parzialmente, l'evoluzione del fenomeno di abuso. Se il deterioramento del separatore prosegue, si arriva fino al suo completo collasso con conseguente cortocircuito interno della cella. In base alle considerazioni appena esposte, sono in fase di studio avanzato separatori rivestiti con materiale ceramico (solitamente Al_2O_3 e SiO_2), con i quali si può arrivare fino a temperature di collasso superiori a 200-260 °C [17,18], garantendo quindi un più ampio margine di sicurezza della cella.

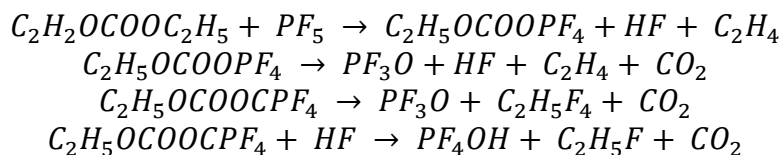
Ancor più che nel caso delle reazioni con il binder, anche per la decomposizione dell'elettrolita si riscontrano in letteratura suggerimenti e meccanismi diversi e a volte contrastanti tra loro, a causa delle molteplici reazioni successive che si possono sviluppare a seguito della decomposizione iniziale (ad esempio l'ossido di etilene prodotto dalla decomposizione del carbonato può a sua volta decomporsi esotermicamente).

Secondo Sloop et al. [19], il sale presente nell'elettrolita ($LiPF_6$), si decompone secondo la reazione:



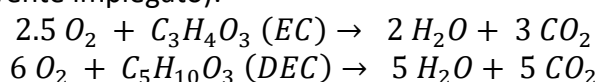
e il PF_5 prodotto può a sua volta reagire con i carbonati del solvente per formare altri oligomeri solubili del carbonato di etilene, accelerando il processo di decomposizione e incrementando la quantità di calore sviluppata.

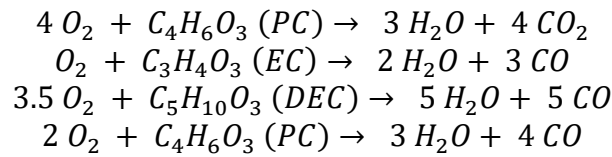
Possibili reazioni di decomposizione sono le seguenti [20-22]:



Per inciso, si fa notare anche, come si vede dalle reazioni di sopra, che nel processo di decomposizione si può formare anche HF, sostanza altamente tossica.

Alle reazioni descritte sopra vanno poi aggiunte quelle di ossidazione totale o parziale del solvente, di cui se ne riportano soltanto alcune di seguito a titolo di esempio (le altre possibili sono facilmente individuabili in base al solvente impiegato):





Per quanto riguarda il calore di reazione, tenendo presente che questo parametro varia a seconda della composizione effettiva dell'elettrolita, i valori di entalpia riportati in letteratura si aggirano sui 250- 375 J/g di elettrolita [11,23-24], all'interno di un intervallo di temperatura che va dai 200 ai 300 °C.

Valori più specifici riferiti a particolari elettroliti impiegati in letteratura sono i seguenti [11,21]:

- 375 J/g per un elettrolita 1M di LiPF₆ in in1:1 PC:DMC o EC:DMC
- 515 J/g per 1M di LiPF₆ in in1:1 PC:DEC o EC:DEC
- 250 J/g per 1M di LiPF₆ in in1:1:3 PC:EC:DMC

Ulteriori reazioni di decomposizione dell'elettrolita sono riportate in Figura 6.

Identified decomposition reactions of electrolyte.

#	Initial components	Evolved gases	Reaction	Ref.
16	C ₃ H ₄ O ₃	CO ₂ , H ₂ O	C ₃ H ₄ O ₃ +2.5 O ₂ → 3 CO _{2(g)} + 2H ₂ O _(g) C ₃ H ₄ O ₃ + 2 O _{2(g)} → 2 CO _{2(g)} + CO _(g) + 2H ₂ O _(g)	[41]
17	LiPF ₆	HF, PF ₅	LiPF ₆ → LiF _(s) + PF _{5(g)}	[42]
18	C ₃ H ₄ O ₃	C ₃ H ₄ O ₃	EC evaporation	[42]
19	C ₃ H ₄ O ₃ +LiPF ₆	CO ₂	C ₃ H ₄ O ₃ + PF ₅ → CO _{2(g)} + Fluoro-Polyethylene Oxide(PEO) _(s)	[40, 41]
20	C ₃ H ₄ O ₃	CO ₂ , H ₂ O	C ₃ H ₄ O ₃ → 3 CO _{2(g)} + 2H ₂ O _(g)	

Figura 6: Possibili reazioni di decomposizione dell'elettrolita [13]

La formazione di gas infiammabili di basso peso molecolare può portare alla loro combustione in presenza di ossigeno con ulteriore effetto termico.

Da un punto di vista cinetico la velocità di consumo dell'elettrolita può essere espressa anch'essa con una forma di tipo Arrhenius [35]:

$$R_e(T, c_e) = A_e \exp \left[-\frac{E_{a,e}}{RT} \right] c_e^{m_e}$$

con

$$S_{ele} = H_e W_e R_e$$

$$\frac{dc_e}{dt} = -R_e$$

essendo c_e la concentrazione adimensionale dell'elettrolita, H_e (J/g) il calore sviluppato per unità di massa di elettrolita, e W_e (g/m³) il contenuto di elettrolita per unità di volume.

Con un approccio più generale, tenendo conto di tutte le possibili modalità di consumo dell'elettrolita (evaporazione, decomposizione, ed eventuale combustione), la sua velocità di consumo può essere complessivamente scritta come [13]:

$$\frac{dx_{EL}}{dt} = -A_{EL}x_{EL} \exp\left(-\frac{E_{EL}}{k_B T}\right) - A_{EVA}x_{EL} \exp\left(-\frac{E_{EVA}}{k_B T}\right) - A_{COM}x_{EL}x_{O_2} \exp\left(-\frac{E_{COM}}{k_B T}\right)$$

e i valori dei corrispondenti parametri sono riportati nella seguente tabella insieme ai corrispondenti effetti termici:

Tabella 1: parametri con i rispettivi effetti termici

	Evaporazione	Combustione	Decomposizione
h: calore rilasciato [Jg^{-1}]	625 (NIST)	-20 000	-155
E: energia di attivazione [$J*10^{-19}$]	1,58 (0,16)	2,1	37,8
A: fattore di frequenza [s^{-1}]	$2,23(0,7)*10^7$	$5,14*10^{10}$	$5,14*10^{25}$

Naturalmente va osservato che durante una fase di runaway, mentre i termini di evaporazione e di decomposizione sono sicuramente sempre presenti, la combustione dipende dal quantitativo di ossigeno eventualmente presente all'interno della cella. In caso di mancata combustione interna, ovviamente è possibile (e altamente probabile) che i gas infiammabili si inneschino all'esterno della cella dando luogo ad un incendio esterno, che può a sua volta coinvolgere eventuali celle adiacenti con effetto domino.

2.1.5 Reazioni al catodo

Le reazioni che avvengono al catodo rivestono un ruolo fondamentale all'interno del meccanismo generale della thermal runaway, e data la variabilità di composizione di questo elettrodo per le varie tipologie di batteria, il relativo peso va valutato di volta in volta a seconda di questa.

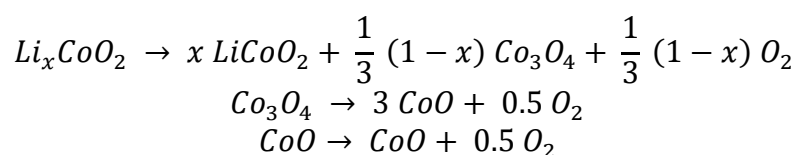
In Fig. 7 sono riportate alcune delle reazioni principali, classificate in base ai componenti della cella, ed evidenziando anche i prodotti di reazione rilevati a seguito di gas analysis.

#	Initial component	Evolved gases	Reaction	Ref.
1	<i>p</i> -SEI	CO ₂	(R-OCO ₂ Li) ₂ → (R-O-Li) ₂ + 2CO _{2(g)}	[17]
2	<i>p</i> -SEI	CO ₂	ROCO ₂ Li + HF _(g) → ROH _(s) + CO _{2(g)} + LiF _(s) 2 ROCO ₂ Li + H ₂ O _(g) → 2 ROH _(s) + Li ₂ CO _{3(s)} + CO _{2(g)}	[21]
3	<i>p</i> -SEI	CO ₂ , O ₂ , ethylene	(CH ₂ OCO ₂ Li) ₂ → Li ₂ CO _{3(s)} + C ₂ H _{4(g)} + CO _{2(g)} + ½ O _{2(g)}	[22–24]
4	<i>p</i> -SEI + Li	ethylene	(CH ₂ OCO ₂ Li) ₂ + 2Li → 2 Li ₂ CO _{3(s)} + C ₂ H _{4(g)}	[22–24]
5	<i>p</i> -SEI + Li	No gases	(CH ₂ OCO ₂ Li) ₂ + 2Li → (COOLi) _{2(s)} + (CH ₂ OLi) _{2(s)} 2CH ₃ OCO ₂ Li + 2Li → (COOLi) _{2(s)} + 2 CH ₃ OLi _(s)	[25,26]
6	<i>s</i> -SEI + LiPF ₆	POF ₃ or No gases	(R-O-Li) ₂ + PF ₅ (or LiPF ₆) → (2) LiF + Li-O-R-F + POF _{3(g)} POF _{3(g)} + 2xLi → Li _x POF _{3-x(s)} + xLiF _(s)	[13,17]
7	<i>s</i> -SEI + LiPF ₆	CO ₂	LiPF ₆ + 2Li ₂ CO ₃ → 2CO ₂ + 4LiF + F ₂ PO ₂ Li	[27]
8	Li + Solvent	CO ₂	2 Li(C ₆) + 2 EC → Li-O-(CH ₂) ₄ -O-Li _(s) + 2 CO _{2(g)}	[17]
9	Li + Solvent (EC)	ethylene	C ₃ H ₄ O ₃ + 2Li(C ₆) → Li ₂ CO _{3(s)} + C ₂ H _{4(g)}	[22]
10	Li + solvent (DMC)	propylene	C ₃ H ₆ O ₃ + 2Li(C ₆) → Li ₂ CO _{3(s)} + C ₂ H _{6(g)}	[22]
11	CMC binder	CO ₂ , H ₂ O	CMC → levoglucosan _(s) + CO _{2(g)} + H ₂ O _(g)	[28]
12	CMC + Li	H ₂	CMC-OH + Li ⁺ + e ⁻ → CMC-Oli _(s) + ½ H _{2(g)}	[21]

Figura 7: Principali reazioni di decomposizione con corrispondenti gas prodotti [13]

Catodo LCO

Per un catodo Li_xCoO₂ in elettrolita non acquoso è riportata una entalpia di reazione di 265 J/g di LiCoO₂, con una energia di attivazione di 1,235*10⁵ J/eq e un fattore di frequenza di 6,67*10¹¹ s⁻¹ [26]. Valori simili pari a 450 J/g, 615 J/g, e 381 J/g, sono riportati rispettivamente per Li_{0.45}CoO₂, Li_{0.5}CoO₂ e Li_xCoO₂, anche se valori superiori, intorno a circa 1000 J/g per un catodo Li_{0.5}CoO₂ in 1M LiPF₆/(EC+DEC), sono riferiti da altri autori [27,28]. Un valore decisamente superiore rispetto ai precedenti, e pari a 641 J/g è riportato per un catodo a base di LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ [29], mentre per un catodo del tipo Li_{0.5}NiO₂ è riportato un calore di decomposizione di 2,25*10⁴ J/eq di NO₂ [30]. Possibili reazioni di decomposizione per un catodo LCO, sono le seguenti:



Per una stessa composizione del catodo, tuttavia, il calore di reazione dipende molto anche dal tipo di trattamento subito, come riscontrato da Maleki et al. [4], che riportano un valore di 146 J/g o di

407 J/g per uno stesso catodo LCO, ma sottoposto a trattamenti diversi. Questo risultato è confermato anche da Zhang et al. [31] secondo cui catodi sottoposti ad essiccamento rilasciano minori quantità di calore. A causa della minore stabilità termica rispetto ad altri tipi di catodo, la chimica LCO è in via di disuso, ma sono ancora molti i modelli di batteria presenti in commercio che la utilizzano.

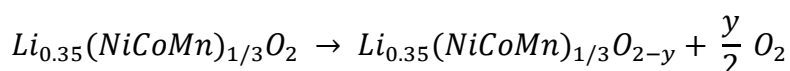
E' stato anche riscontrato che il calore effettivo dipende anche dallo stato di ossidazione: nel caso di un elettrodo LMO il calore sperimentale è risultato di 60 J invece dei 263 J teoricamente previsti per ossidazione completa [32].

Catodo NMC

La chimica NMC è genericamente ritenuta più stabile rispetto al tipo LCO, e un catodo di questo tipo presenta una temperatura di innesco delle reazioni di decomposizione (circa 260 °C) maggiore delle altre tipologie di catodo [33,34].

Una accurata indagine sperimentale [13] ha dimostrato come sia complicato identificare e caratterizzare nel dettaglio le specifiche reazioni coinvolte nella decomposizione di un catodo NMC. In alcuni casi l'effetto termico è trascurabile rispetto ad altre reazioni di decomposizione dei diversi componenti della cella; in altri casi le reazioni si sovrappongono in maniera difficile da distinguere l'una dall'altra. Di conseguenza spesso non si può fare altro che valutare dei valori cumulativi.

Anche per questo catodo le specifiche reazioni di decomposizione ovviamente dipendono dalla specifica struttura chimica del materiale che lo compone; una reazione proposta in letteratura è la seguente



Alcuni valori del calore di reazione per diverse composizioni del catodo NMC sono riportati nella figura seguente [35], in cui si può osservare come all'aumentare del contenuto percentuale di Ni aumenti il calore sviluppato:

Material	ΔH , J g ⁻¹
$Li_{0.37}[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$	512.5
$Li_{0.34}[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$	605.7
$Li_{0.30}[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$	721.4
$Li_{0.26}[Ni_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}]O_2$	826.3
$Li_{0.23}[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$	904.8
$Li_{0.21}[Ni_{0.85}Co_{0.075}Mn_{0.075}]O_2$	971.5

Figura 8: valori di ΔH durante la decomposizione del $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ a diversi valori di x,y,z

Rispetto ai catodi NMC menzionati sopra, che per le loro buone caratteristiche generali rappresentano una valida speranza a breve termine nell'ottica di batterie più efficienti, i catodi contenenti Al (NCA, come il $Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2$, con $x>0.8$), hanno già un notevole riscontro commerciale, specie nel settore automobilistico; tuttavia, per queste chimiche è stata riscontrata una temperatura di innesco della decomposizione di soli 160-170 °C [36] e un calore di reazione di circa 750-950 J/g, che le rende critiche dal punto di vista della stabilità termica.

Per quanto riguarda la cinetica, per la decomposizione del catodo e lo sviluppo dell'ossigeno vengono tipicamente suggerite le forme standard:

$$\frac{dx_{NMC-I}}{dt} = -A_{NMC-I} x_{NMC-I} \exp\left(-\frac{E_{NMC-I}}{k_B T}\right)$$

e

$$\frac{dx_{O_2}}{dt} = y_{O_2} A_{NMC-I} x_{NMC-I} \exp\left(-\frac{E_{NMC-I}}{k_B T}\right)$$

Le costanti cinetiche relative ai tre picchi individuati sperimentalmente al di sopra di 300 °C evidenti nella Figura 9

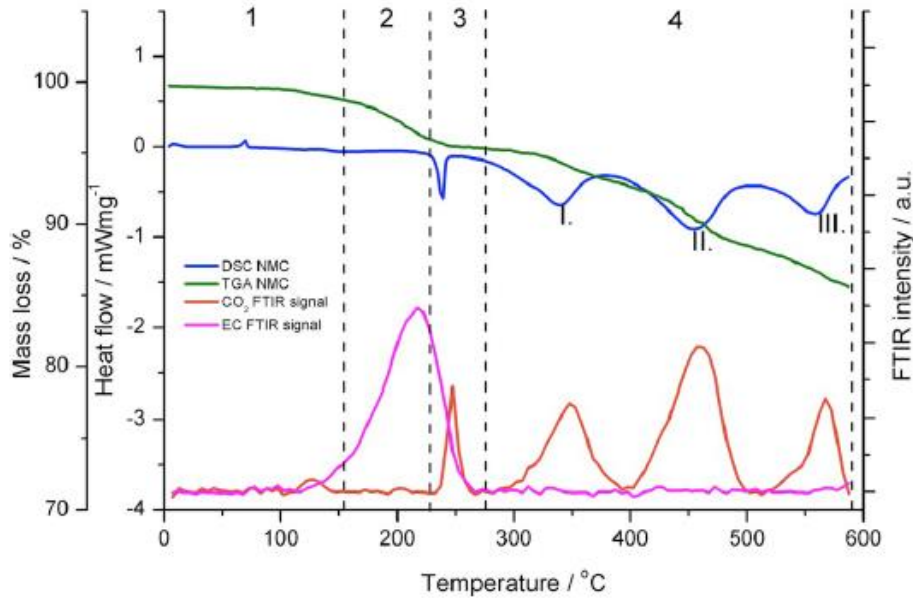


Figura 9: Analisi termica di un catodo NMC111 [13]

sono riportate nella tabella seguente [13].

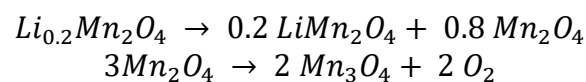
	Total	Peak I.	Peak II.	Peak III.
<i>h</i> , Heat release (st. err)/Jg ⁻¹	-553.05 (55.81)	-100.02 (17.43)	-212.90 (19.29)	-189.02 (17.49)
<i>E</i> , Activation energy (st.err)/J 10 ⁻¹⁹	-	2.35 (0.30)	3.41 (0.13)	4.80 (0.40)
<i>A</i> , Frequency factor (st.err)/s ⁻¹	-	3.22 (0.93) 10 ¹⁰	3.78 (0.30) 10 ¹²	1.30 (0.20) 10 ¹⁶

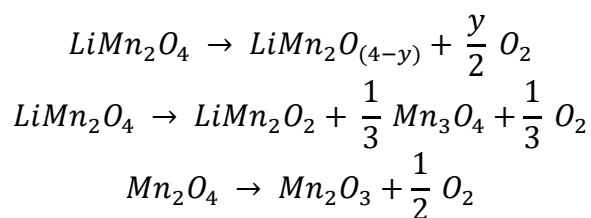
Figura 10: determinazione delle triplette termiche e dell'errore standard (st.err.) delle reazioni di decomposizione dell'NMC delitiato

Sempre per un catodo NMC111 è stato trovato un valore cumulativo dell'effetto termico di 910 J/kg [37], che contrasta col valore molto più basso riscontrato in un altro lavoro [34] dove viene riportato un valore di 160 J/g ma con picchi del calore sviluppato a temperature di 325, 362 e 458 °C.

Catodo LMO

Per questa tipologia di catodi (LiMn₂O₄), la sequenza di decomposizione proposta è la seguente:

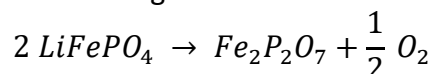




con un calore di reazione di 350-450 J/g e un intervallo di temperatura compreso tra 150 e 400 °C; l'energia di attivazione e il fattore esponenziale valgono rispettivamente $1,32 \cdot 10^5$ J/mol e $2,09 \cdot 10^{11}$ s⁻¹ [38].

Catodo LFP

Per il catodo LFP (LiFePO₄) si considera la seguente reazione di decomposizione



che si riscontra avvenire in un relativamente ampio intervallo di temperatura (190- 310 °C) [39,40], ma con valori più comunemente spostati verso il limite superiore dell'intervallo [41]. Questo, insieme al basso valore del calore di decomposizione (145-250 J/g), conferisce a questo catodo probabilmente la migliore stabilità termica tra quelli di impiego più comune. Per i parametri cinetici Feng et al. [42] forniscono i valori di $118,7 \cdot 10$ kJ/mol e $6,71 \cdot 10^{11}$ s⁻¹.

Come si vede da tutte le reazioni riportate a titolo esemplificativo sopra, la decomposizione del catodo oltre ad essere fortemente esotermica, produce ossigeno, che può a sua volta reagire con gli altri prodotti infiammabili di decomposizione dell'elettrolita o con lo stesso solvente:



portando ad ulteriore forte incremento della temperatura e della pressione. Altre reazioni possibili di combustione sono state discusse sopra nel paragrafo dedicato alla decomposizione dell'elettrolita.

In Fig.11 e 12, sono riportati altri valori dei parametri delle principali reazioni [43] e dei relativi intervalli di temperatura, ricavati dalla letteratura.

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 ₂ Ni _{0.8} 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 ₂ Ni _{0.8} 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 ^c
[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_{0.3}NiO₂.
^b Li_{0.5}NiO₂.
^c Li_{0.25}NiO₂.

Figura 11: Parametri delle principali reazioni [43]

Symbol	Description	Value	Refs.
A_{sei}	SEI-decomposition frequency factor	$1.667E15 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	[5]
A_{ne}	Negative-solvent frequency factor	$2.5E13 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	[5]
A_{pe}	Positive-solvent frequency factor	$6.667E13 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	[5]
A_e	Electrolyte decomposition frequency factor	$5.14E25 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	[6]
$E_{a,sei}$	SEI-decomposition activation energy	$1.3508E5 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	[5]
$E_{a,ne}$	Negative-solvent activation energy	$13508E5 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	[5]
$E_{a,pe}$	Positive-solvent activation energy	$1396E5 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	
$E_{a,e}$	Electrolyte decomposition activation energy	$2.74E5 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	[6]
c_{sei0}	Initial value of c_{sei}	0.15	[5]
c_{neg0}	Initial value of c_{neg}	0.75	[5]
α_0	Initial value of α	0.04	[5]
c_{e0}	Initial value of c_e	1	[5]
m_{sei}	Reaction order for c_{sei} (Eq. (7))	1	[5]
$m_{ne,n}$	Reaction order for c_{neg} (Eqs. (10)–(11))	1	[5]
$m_{pe,p1}$	Reaction order for α (Eq. (14))	1	[5]
$m_{pe,p2}$	Reaction order for $(1 - \alpha)$ (Eq. (14))	1	[5]
m_e	Reaction order for c_e (Eq. (17))	1	
t_{sei0}	Initial value of t_{sei}	0.033	[5]
H_{sei}	SEI-decomposition heat release	$257 \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	[5,6]
H_{ne}	Negative-solvent heat release	$1714 \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	[5,6]
H_{pe}	Positive-solvent heat release	$314 \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	[5,6]
H_{ele}	Electrolyte decomposition heat release	$155 \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	[6,20]
W_c	Specific carbon content in jellyroll	$6.104E5 \text{ (g m}^{-3}\text{)}$	
W_p	Specific positive active content in jellyroll	$1.221E6 \text{ (g m}^{-3}\text{)}$	
W_e	Specific electrolyte content in jellyroll	$4.069E5 \text{ (g m}^{-3}\text{)}$	
$\rho C_{p,jr}$	Volumetric heat capacity of jellyroll	$2.789E6 \text{ (J m}^{-3} \text{ K}^{-1}\text{)}$	

Figura 12: Valori dei principali parametri cinetici [35]

2.2 Prove calorimetriche (DSC) sui componenti di celle a diverso SOC

Il principio di base della tecnica Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare, la calorimetria a scansione differenziale 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.

I test DSC sono stati eseguiti utilizzando un calorimetro modello DSC 8500 (Perkin Elmer) sui componenti (anodo, catodo, separatore) di celle Panasonic NCR 18650. Litio cobalto nichel ossido di alluminio (LiCoNiAlO_2) (LNCA) e grafite (G) sono i materiali attivi rispettivamente per catodo e anodo, mentre il separatore è costituito da poliolefine (cioè polietilene o polipropilene). Gli elettrodi sono immersi in una soluzione elettrolitica composta da etilencarbonato ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) (EC) e dietilcarbonato ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) (DEC) come solventi ed esafluorofosfato di litio (LiPF_6) come sale.

Prima dei test DSC, Le celle sono state sottoposte a diversi livelli di carica (SOC=30 e 10%) e opportunamente disassemblate.

Le celle esaminate sono state opportunamente caricate utilizzando un alimentatore serie PS 8000 2U della Elektro-Automatik (EA). Per ottenere campioni con una carica completa, sono state caricate sei celle in parallelo con una corrente costante di 12 A per un'ora, imponendo una tensione limite massima di 4,2 V, valore corrispondente ad uno stato di carica della cella (SOC) pari al 100%; quindi le celle sono state caricate in tensione costante con corrente decrescente fino ad un valore di 0,9 A. La stessa procedura è stata seguita per ottenere campioni con uno stato di carica del 30%, variando solo il valore del limite massimo di tensione imposto, fissato a 3,5 V.

Le celle quindi sono state accuratamente disassemblate in una glovebox nella quale è stato fatto dapprima il vuoto e successivamente è stata riempita con argon (come descritto nei paragrafi successivi). Una volta aperta la cella gli elettrodi e il separatore sono stati accuratamente conservati in contenitori sigillati fino al momento del test.

I campioni sono stati prelevati dalla cella disassemblata campionando il sistema “collettore di corrente/materiale attivo” e cioè non separando il materiale attivo dal collettore di corrente, per mantenere il sistema il più vicino possibile alle condizioni che si realizzano agli elettrodi nella cella. 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 velocità di riscaldamento pari a 5, 7, 10, 15 °C/min. Alla fine di ogni prova il campione è stato pesato ed esaminato per verificare la chiusura ermetica della capsula. I dati sperimentali sono stati accuratamente analizzati mediante l'utilizzo del software Pyris fornito da PerkinElmer.

2.2.1 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).

In Fig.13 e 14 sono riportati i termogrammi relativi ad anodo e catodo di celle con SOC pari al 30 e al 100 %.

Per quanto riguarda l'anodo sono state identificate tre reazioni principali: il primo picco (cerchiato in rosso) è attribuibile alla reazione di decomposizione SEI (nel range 90-120 ° C), che come detto precedentemente, è il primo passo che porta ad un processo di autoriscaldamento; il secondo picco (cerchiato in nero) è possibile ricondurlo alla reazione dell'anodo litiato con l'elettrolita. Il terzo picco individuato (cerchiato in blu) è, la reazione che avviene tra l'anodo litiato e il PVDF tra 290 e 330 °C. Come si può notare dal confronto tra fig. 13 e 14, per celle con SOC più basso il calore sviluppato da tale questa reazione è molto inferiore rispetto a quello della cella carica al 100%, ciò può essere dovuto alla diversa disponibilità di litio durante i test. Il litio e il PVDF non sono fisicamente vicini, infatti il litio deve diffondere attraverso la grafite per raggiungere il PVDF e reagire. Ovviamente, maggiore è il grado di litiazione, e corrispondentemente lo stato di carica, maggiore è la quantità di litio disponibile per la reazione, quindi la quantità di PVDF diventa il parametro chiave che controlla la reazione [44].

Tuttavia, la reazione può avvenire anche quando la cella è completamente scarica perché nell'anodo è presente litio irreversibile [45].

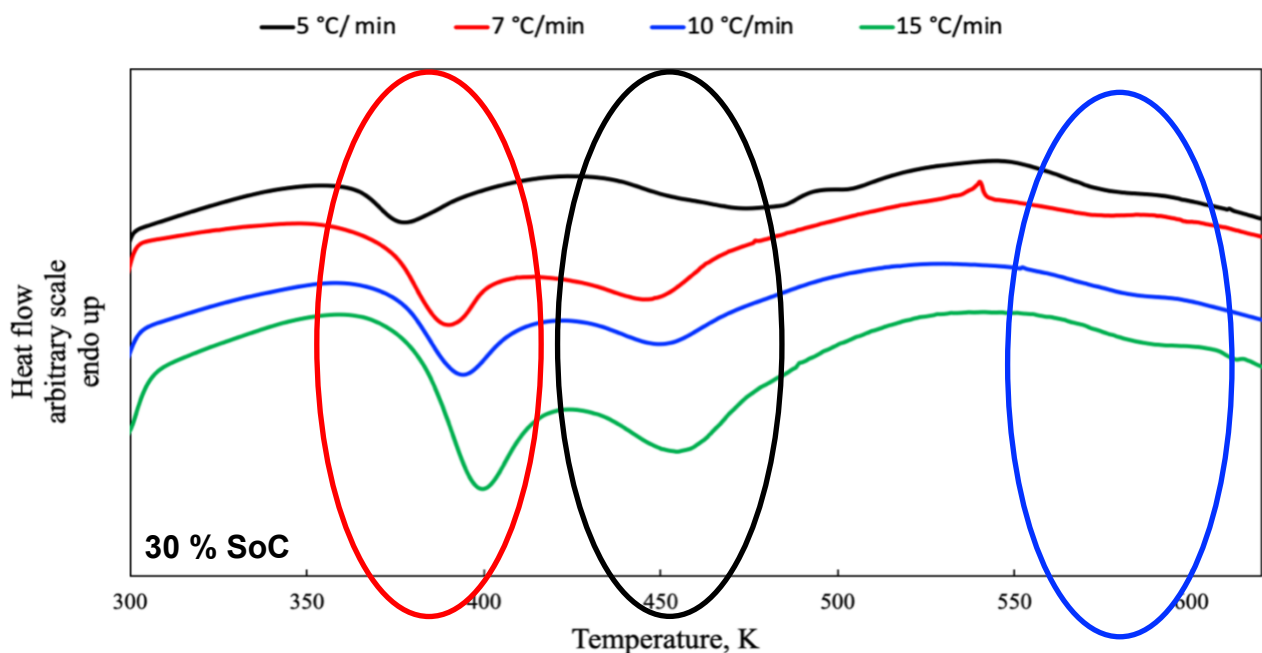


Figura 13: Termogrammi dell'anodo di celle cariche SOC=30%

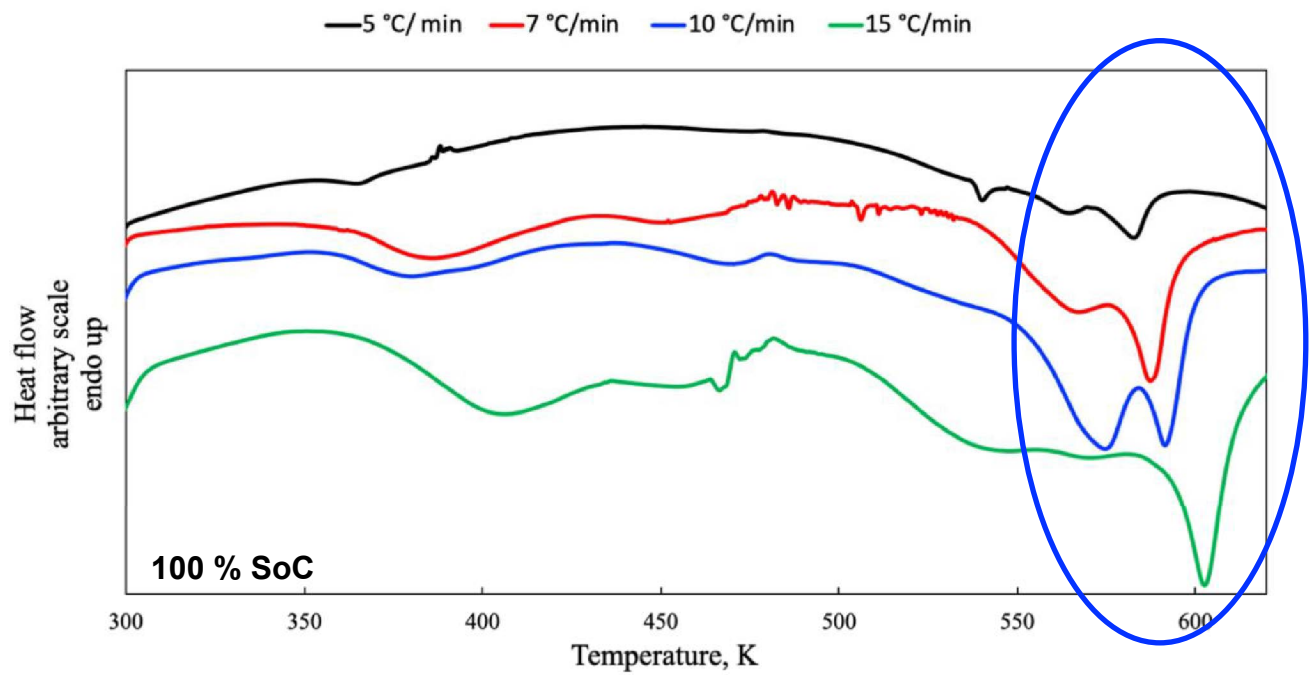


Figura 14: Termogrammi dell'anodo di celle con SOC 100%

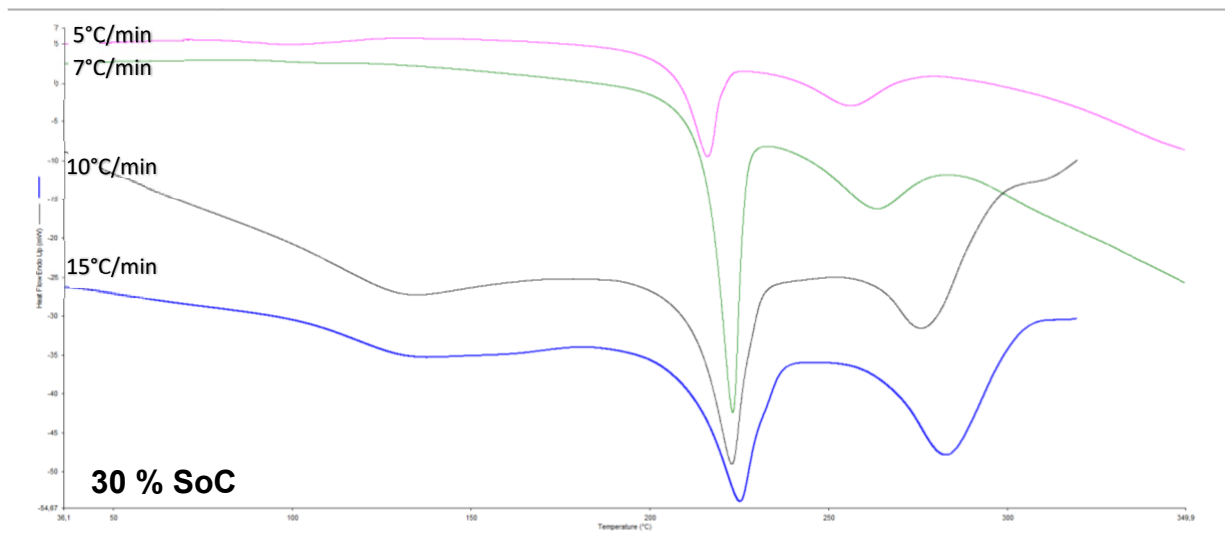


Figura 15: Termogrammi del catodo di celle con SOC 30%

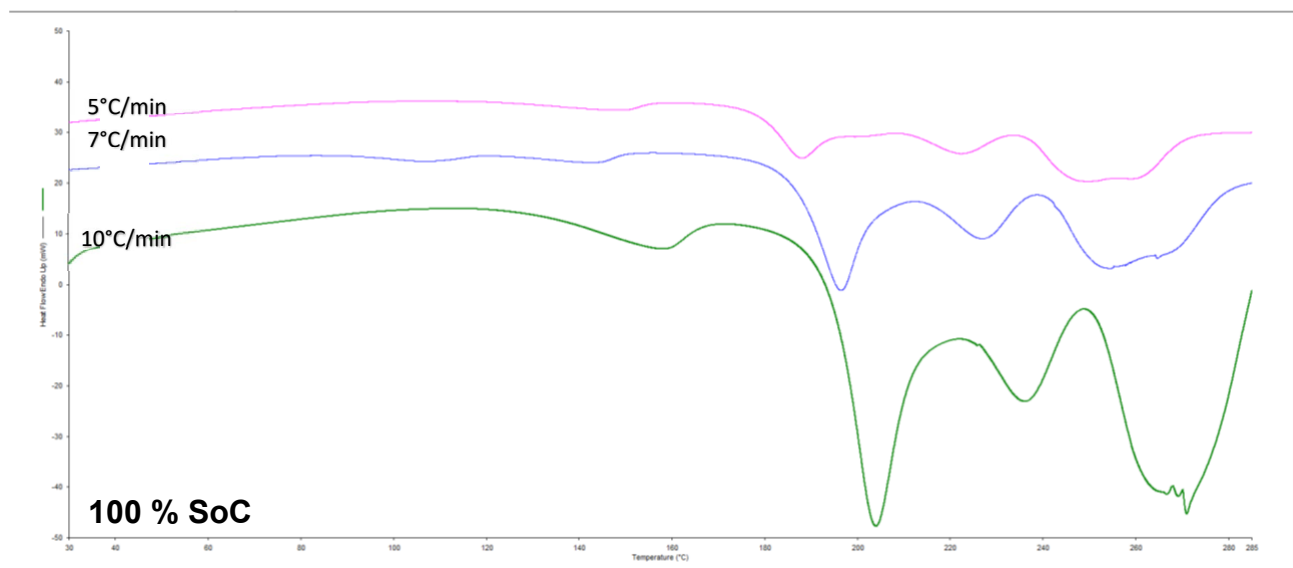


Figura 16: Termogrammi dell'anodo di celle con SOC 100%

Per quanto riguarda il catodo si può individuare un primo picco in un intervallo di temperatura che va dai 100 ai 135 °C che può essere riconducibile alla decomposizione del SEI. Infatti, anche sull'elettrodo positivo è possibile la formazione di questo strato [1]. Sono poi visibili dei picchi successivi in un intervallo di T che va da 200-240 °C e 240-300 °C attribuibili alla decomposizione del catodo ed al successivo rilascio di ossigeno che reagisce con l'elettrolita presente.

2.3 Realizzazione dell'impianto per i test di abuso termico su celle Li-ione

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) presentano come punti di forza un'elevata densità di carica, uno scarso effetto memoria ed una bassa auto-scarica ma le condizioni di stabilità del sistema, in termini di temperatura e voltaggio della cella, sono ridotte ad uno stretto intervallo di valori (riquadro verde in figura 17). Al di fuori dell'intervallo di stabilità le batterie vengono sottoposte, a seconda delle condizioni, a tre diverse condizioni di abuso: termico, elettrico e meccanico che possono portare al danneggiamento irreversibile della cella e al rilascio di composti tossici e/o altamente infiammabili.

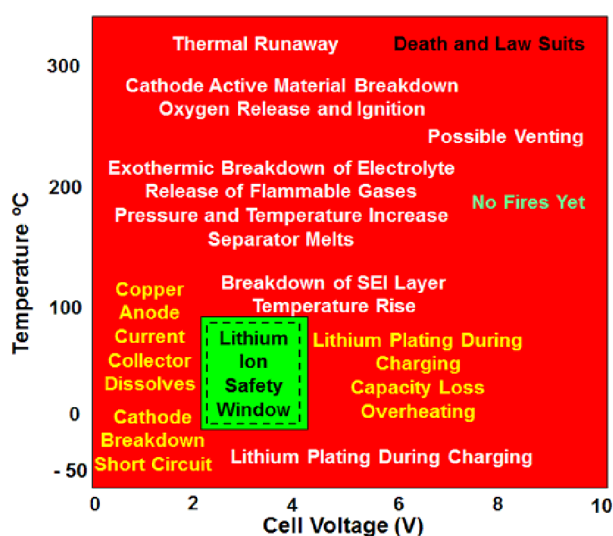


Figura 17: finestra operativa delle LIBs in funzione del voltaggio e della temperatura [46]

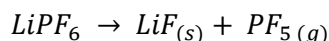
Per identificare le rispettive condizioni di stabilità e di abuso delle LIBs è necessario studiare le reazioni di decomposizione degli elettroliti e degli elettrodi che compongono le celle al variare delle condizioni al contorno (temperatura, pressione e atmosfera di reazione). I rischi e pericoli sull'ambiente e/o sulla salute umana, causati da un utilizzo non consono, sono valutabili in termini di specie gassose emesse o durante lo sfiato (venting), o la fuga termica (thermal runaway).

Tali studi possono essere sviluppati tramite l'utilizzo di un impianto equipaggiato con un reattore tubolare in cui poter svolgere test distruttivi su batterie di formato standard 18650 in un ambiente controllato collegato ad uno spettrometro infrarosso di trasformata di Fourier (FTIR) per l'analisi in tempo reale dei composti emessi. Infatti, collegando il reattore allo FTIR, tramite l'installazione di una transfer line fra i due apparecchi, è possibile procedere con l'analisi e la successiva identificazione dei gas emessi dalle batterie collocate nel reattore e sottoposte a riscaldamento. Per correlare i risultati sperimentali alle condizioni operative sono state posizionate delle termocoppie in diversi punti del reattore collegate ad un data-logger esterno per la registrazione dei diversi parametri.

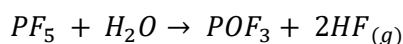
La spettroscopia infrarossa di trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica che permette di ottenere spettri infrarossi di assorbimento da campioni solidi, liquidi o gassosi. Questa tecnica, rispetto alla spettroscopia tradizionale, permette di rivelare simultaneamente tutte le lunghezze d'onda e le bande registrate presentano un segnale maggiore in termini di assorbanza.

Se le LIBs non vengono utilizzate correttamente e/o vengono, anche accidentalmente, sottoposte a condizioni di abuso si innescano delle reazioni interne al sistema che possono causare l'emissione di gas contenenti fluoro. A seconda delle condizioni di reazione si osservano differenti prodotti di reazione [47].

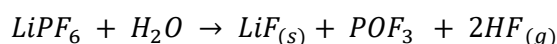
A seguito di un riscaldamento in ambiente inerte si ha la decomposizione dell'esafluoruro fosfato di litio ($LiPF_6$) in fluoruro di litio (LiF) e pentafluoruro di fosforo (PF_5):



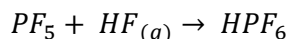
L'acqua, anche sottoforma di umidità e/o l'umidità, reagendo con il PF_5 porta alla formazione del trifluoruro di fosforile (POF_3) e dell'acido fluoridrico (HF):



Il sale di litio ($LiPF_6$) risulta essere altamente suscettibile all'idrolisi che può essere data anche da tracce di umidità:



L'acido fluoridrico prodotto può reagire con il PF_5 formando l'acido esafluorofosforico (HPF_6):



Quindi il riscaldamento di una LIBs può portare alla formazione di esteri organici e composti fluoro-organici tossici.

Anche la soluzione elettrolitica può causare la formazione e successiva emissione di gas, come H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C_2H_6 , pure in condizioni non di fiamma.

Riguardo tali emissioni [47,48] mediante la spettroscopia FT-IR è possibile valutare i tassi di emissione di gas, i volumi totali di emissione di gas e le quantità di acido fluoridrico (HF) e di anidride carbonica (CO_2) formate. E' possibile inoltre determinare la formazione di altri composti fluorurati come il trifluoruro di fosforile (POF_3) e il pentafluoruro di fosforo (PF_5) ottenuti in presenza di acqua dalla reazione del esafluoruro fosfato di litio ($LiPF_6$). Mentre per l' HF sono fissati dei limiti di esposizione, tali informazioni non sono presenti per il POF_3 e il PF_5 siccome non sono ancora stati condotti studi approfonditi sulle rispettive tossicità.

Vi sono poi altre sostanze che possono essere rilasciate dagli stessi carbonati organici costituenti gli elettroliti, anche in assenza di eventi incendiari, che rappresentano un ulteriore pericolo da investigare.

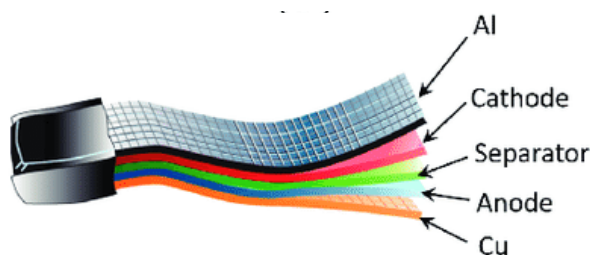


Figura 18: struttura interna generica di una LIB

2.3.1 Caratteristiche dell'impianto con reattore tubolare

L'impianto di prova include un reattore tubolare, un supporto estraibile per le celle, un forno, un data-logger per il monitoraggio delle condizioni di pressione e temperatura all'interno del reattore e un sistema di regolazione dei flussi in ingresso ed in uscita.

Il reattore, in figura 19, è costituito da una camera cilindrica in acciaio 316L dotata di flange alle estremità in grado di funzionare in pressioni positive, massimo 10 bar, e fino a una temperatura, 300°C massimo.



Figura 19: Reattore tubolare collocato nel forno

All'interno del reattore è inserito un supporto estraibile adeguato al fine di alloggiare da 1 a 3 celle 18650 a in configurazione a triangolo, in figura 14 è riportato il porta-campione.



Figura 20: porta-campione all'interno del reattore

Il reattore è poi posto all'interno di un forno tubolare apribile e collegato alle diverse bombole tramite un sistema di regolazione dei flussi (MFC) . In questo modo è possibile lavorare in diverse atmosfere, inerte o aria, sia in ambiente riscaldato fino ad una temperatura interna di 300°C.



Figura 21: forno

Una volta collocate le celle all'interno del reattore ed impostate le condizioni operative il sistema è portato ad un fissato valore di temperatura. Incrementando gradualmente la temperatura è possibile individuare le condizioni di innesco del thermal runaway della cella con l'emissione di gas all'interno del reattore. I gas così prodotti sono flussati in una linea di uscita, linea in acciaio con connettori standard Swagelok con tubi in acciaio inox da 1/8" mm di diametro. Alle estremità del tubo di uscita sono collocati al momento due trappole per l'assorbimento dei gas emessi e per la successiva analisi. Il sistema è comunque predisposto perché l'uscita dei gas sia convogliata all'interno della cella di campionamento di uno FTIR, già acquisito e in corso di installazione.

Per avere un monitoraggio costante delle condizioni presenti all'interno del reattore direttamente sulle celle sono montate delle termocoppie nelle diverse posizioni del reattore. In questo modo è possibile, previo collegamento ad un data-logger (Fig. 22) registrare le temperature della cella durante la prova.



Figura 22: sistema data-logger

Per motivi di sicurezza, non essendo nota la pressione che si potrà sviluppare durante le prove, il reattore è provvisto di una valvola di sovra pressione atta a scaricare il gas contenuto nella camera nel caso si dovesse il valore di pressione dovesse superare il valore di soglia di 4.5 bar circa, valore impostabile dall'operatore.

I calcoli meccanici di stabilità sono stati effettuati in accordo al codice EN 13445 ed una volta sottoposta a verifica l'assieme sarà marchiato CE in accordo con la PED 2014/68/EU.

2.3.2 Spettroscopia infrarossa di trasformata di Fourier (FT-IR)

Per le analisi FTIR è stato acquisito lo Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer, PerkinElmer. Lo strumento è dotato di cella di campionamento per i gas, linea di trasferimento, filtri montati prima dell'ingresso del flusso nella cella di campionamento e sistema di pompaggio. In tabella sono riportate le specifiche tecniche dello strumento:

Strumentazione	Specifiche tecniche
Filtro primario	
Linea di trasferimento	
Filtro secondario	
Cella campionamento gas	Volume: 98ml Percorso ottico: 2,0 metri Temperatura: 200°C massimo Pressione cella:
Pompa	Flusso di campionamento:
Spettrometro	Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer (PerkinElmer)
Parametri Spettrometro	Risoluzione: 0,4 cm ⁻¹ Intervallo spettrale: 8300 – 350 cm ⁻¹ Scan/spettri: Tempo/spettri: Detector: Fast-Recovery DTGS

Figura 23: caratteristiche dello strumento FTIR

2.3.3 Analisi FTIR presenti in letteratura

Dalla letteratura è possibile ricavare le bande caratteristiche sia dei composti fluorurati quali PF_5 e POF_3 sia dei composti carbonati: EC, PC, DMC e DEC, come riportate nelle seguenti tabelle.

Bande PF_5

Banda (cm ⁻¹)	Tipologia di banda
1017	Stretching P-F
946	Stretching P-F

Bande POF_3

Banda (cm^{-1})	Tipologia di banda
1416	Stretching del legame P-O
991	Stretching asim. P-F
871	Stretching sim. P-F

Nel caso dei carbonati organici i maggiori picchi di assorbimento sono attorno a 1800 cm^{-1} (stretching del doppio legame carbonio ossigeno) e 1100 cm^{-1} .

Bande EC in fase gassosa

Banda (cm^{-1})	Tipologia di banda
1868	Stretching C=O
1385	Wagging CH ₂
1131	Stretching anello
1087	Stretching anello

Bande PC

Banda (cm^{-1})	Tipologia di banda	Banda (cm^{-1})	Tipologia di banda
1792	Stretching C=O	1181	Stretching anello
1559	Deformazione asim. CH ₃	1119	Stretching anello
1484	Scissoring CH ₂	1076	Stretching anello
1465	Deformazione asim. CH ₃	1051	Stretching anello
1457	Deformazione sim. CH ₃	776	Oscillazione CH ₂
1388	Bending sul piano C=O	712	Bending fuori dal piano C=O
1354	Wagging CH ₂		

Bande DMC in fase gassosa

Banda (cm^{-1})	Tipologia di banda
1768, 1780	Stretching C=O
1455, 1463	Deformazione sim. CH ₃
1295	Stretching asim. O-C-O
985, 990, 996	Stretching CH ₃ -O
917, 925	Stretching CH ₃ -O

Bande DEC

Banda (cm^{-1})	Tipologia di banda	Banda (cm^{-1})	Tipologia di banda
1746	Stretching C=O	1258	Stretching asim. O-C-O
1448	Deformazione asim. CH ₃	1093	Rocking CH ₃ -C
1409	Deformazione sim. CH ₃	1021	Stretching asim. O-CH ₂ - CH ₃
1374	Wagging CH ₂ + deformazione sim. CH ₃	855	Rocking CH ₂
1302	Wagging CH ₂ + deformazione sim. CH ₃	791	Deformazione fuori dal piano della struttura

2.3.4 Variazioni sperimentali ed effetti

Da studi presenti in letteratura è possibile osservare che il segnale FTIR, sia in termini di assorbanza (a.u.) che di numero d'onda (cm^{-1}), varia al variare delle condizioni di analisi e dalla tipologia di campione.

Di seguito sono riportati degli esempi trovati in letteratura riguardo a tali variazioni sperimentali, come la variazione del tempo intercorso fra l'inizio del riscaldamento e l'analisi, il grado di degradazione del campione e la composizione del campione, puro o in miscela con altri composti.

- Variazione del tempo di analisi

Al variare del tempo trascorso fra l'inizio del riscaldamento del campione e l'analisi porta ad un diverso valore di assorbanza dei picchi.

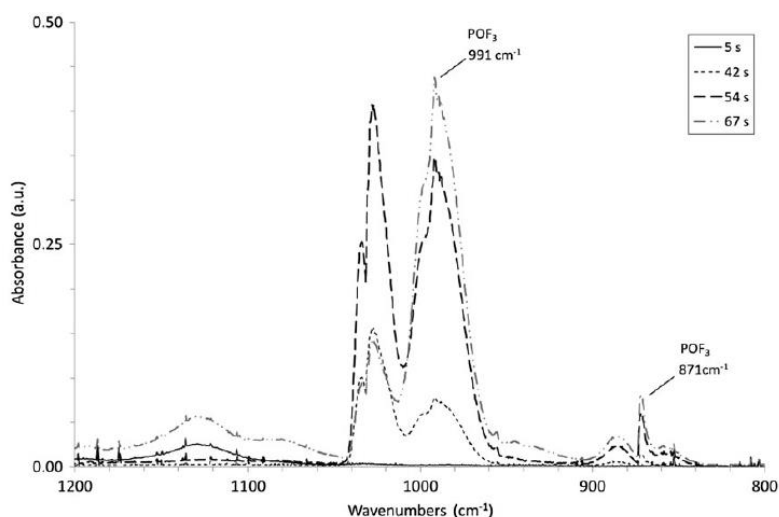


Figura 24: serie di spettri a diversi tempi di campionamento (5, 42, 54 e 67 sec dall'inizio del riscaldamento)

Nel caso specifico, riportato in figura 24, l'aumentare del tempo fra l'inizio delle analisi ed il campionamento causa un aumento dell'assorbanza per i due picchi riconducibili al PF_5 e al POF_3 mentre il picco sopra a 1000 cm^{-1} , non etichettato, mostra un valore significativamente maggiore al tempo intermedio di 54s.

- Variazione fra composto puro e mix

A seconda che il composto sia puro o in soluzione si osserveranno picchi a diverso numero d'onda e con la rispettiva assorbanza variata.

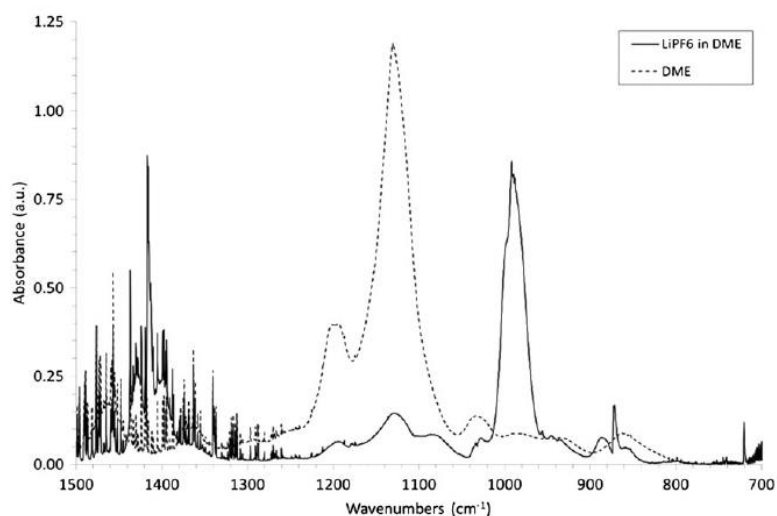


Figura 25: confronto fra lo spettro del DME puro e lo spettro del mix DME- $LiPF_6$

Dal confronto degli spettri, riportati in figura 25, è evidente la differenza fra lo spettro dato dal DME puro (linea tratteggiata) e del DME in cui è stato disciolto il $LiPF_6$ (linea continua). Nell'ultimo caso, essendo presenti più composti attivi all'IR, si ha la presenza di un picco a 1000 cm^{-1} attribuibile al $LiPF_6$.

- Prodotti di degradazione

Se le condizioni consentono l'avvenimento di ulteriori reazioni nello spettro saranno quindi visibili i rispettivi prodotti.

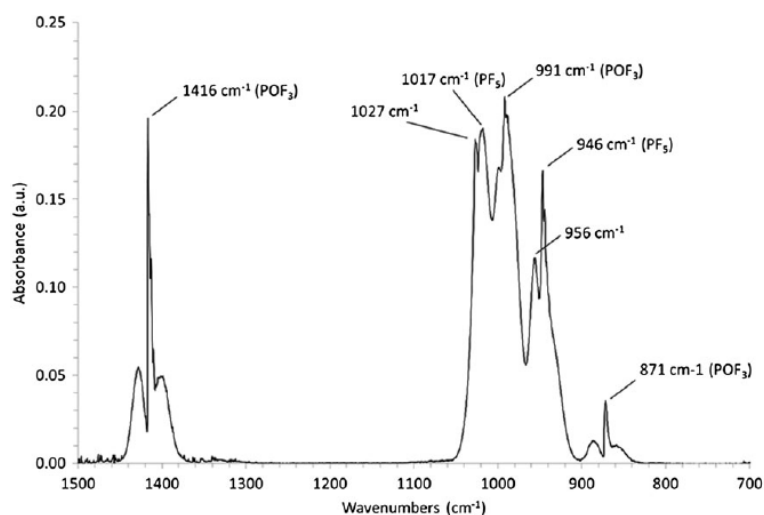


Figura 26: spettro $PF_5 - POF_3$ con presenza di prodotti di decomposizione in N_2

Nel caso specifico, figura 26, oltre alle bande caratteristiche attribuibili al PF_5 e al POF_3 sono presenti due bande, rispettivamente a 1027 cm^{-1} e 956 cm^{-1} , che sono riconducibili ai prodotti di decomposizione dei composti in ambiente inerte, N_2 .

2.4 *Procedura di campionamento e metodica gas cromatografica per la determinazione della composizione dell'elettrolita in celle Li-ione*

La composizione interna delle celle agli ioni di litio non è nota in dettaglio, infatti le schede di sicurezza riportano le indicazioni sui materiali degli elettrodi ma non danno informazioni precise riguardo alla composizione della soluzione elettrolitica. Da studi presenti in letteratura è stato possibile individuare i principali componenti della soluzione elettrolitica ma non i rapporti e le quantità. L'elettrolita è composto da una soluzione di carbonati organici, come dimetilcarbonato (DMC), etilmetilcarbonato (EMC), dietilcarbonato (DEC), etilencarbonato (EC) e propilencarbonato (PC), in cui è disciolto un sale di litio, solitamente l'esafluoruro fosfato di litio ($LiPF_6$).

Per studiare la composizione della soluzione elettrolitica presente all'interno delle celle è necessario come primo passaggio l'estrazione di tale soluzione e come secondo l'analisi strumentale per l'identificazione e la quantificazione dei diversi composti presenti.

Essendo i composti della soluzione altamente infiammabili e/o tossici per la salute umana tutte le operazioni di apertura ed estrazione, dove possibile, devono essere condotte all'interno di una glovebox. L'impiego della glovebox permette di manipolare i campioni in un ambiente controllato in cui possono essere flussati gas inerti, come azoto o argon, e di confinare eventuali sostanze tossiche, nocive e/o infiammabili. Lavorando in un ambiente inerte, le concentrazioni di O_2 ed H_2O $\leq 0,1ppm$, è possibile procedere all'apertura delle celle con strumenti elettrici, come il Dremel®, in completa sicurezza.

Una volta aperte le batterie è necessario procedere all'estrazione della soluzione elettrolitica. Essendo una soluzione composta da carbonati organici e sale di litio risultano possibili più metodi di estrazione: estrazione con solvente e centrifugazione. Seppur si basino su due principi diversi entrambi permettono di isolare l'elettrolita dal resto delle componenti delle celle.

Per l'analisi strumentale si è utilizzata la tecnica gascromatografica (GC) accoppiata a due diversi rivelatori: in un caso al rivelatore a fotoionizzazione (GC-FID) mentre nell'altro alla spettroscopia di massa (GC-MS). Nel primo caso l'aliquota di elettrolita liquida è stata iniettata direttamente nell'iniettore, mentre nel caso della tecnica GC-MS gli analiti sono stati precedentemente estratti tramite micro-estrazione in fase solida, Solid Phase Micro-Extraction (SPME), per poi essere desorbiti direttamente all'interno dell'iniettore.

2.4.1 *Procedura di apertura delle celle*

Considerando i materiali presenti all'interno delle celle è necessario lavorare in totale sicurezza e in un ambiente inerte. Per tale motivo le operazioni di apertura sono state condotte all'interno di una glovebox (O_2 , $H_2O \leq 0,1ppm$) in flusso continuo di argon.

Le celle sono state aperte utilizzando un Dremel® in modo da rimuovere sia "i tappi", figura 28 (a), sulle estremità dell'alloggiamento della cella sia le pellicole di alloggiamento attorno alla cella, (b) e (c).



Figura 27: rimozione tappi (a), rimozione alloggiamento plastico (b), rimozione dell'alloggiamento metallico

2.4.2 Procedura di estrazione dell'elettrolita

Di seguito sono riportate le condizioni operative per l'estrazione sia con solvente sia tramite centrifugazione.

- Estrazione con solvente

Per estrarre l'elettrolita il rotolo è stato aperto in modo da separare l'anodo, il catodo e la membrana (Fig. 29). Le tre componenti sono state poste in tre diverse provette da 50 ml. Nella provetta contenente la membrana sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano. La provetta è stata agitata per 1 minuto tramite l'impiego del vortex e poi lasciata a temperatura ambiente per un'ora.



Figura 28: srotolamento della membrana (a) e tubi da 50 ml con anodo, catodo e membrana (b)

Successivamente la membrana è stata rimossa e si è proceduto con i diversi campionamenti. Per le analisi GC-FID è stato prelevato 1 ml di soluzione che è poi stato trasferito all'interno di una vial da 1,5 ml; mentre per le analisi GC-MS 1 ml di soluzione è stato trasferito all'interno di vial da 15 ml.

- Estrazione con centrifuga

Nel caso dell'estrazione con centrifuga il rotolo tal quale, composto da anodo, catodo e membrana, è stato trasferito in una provetta da 50 ml (Fig.30).

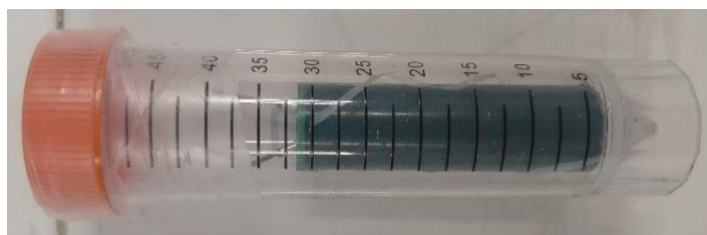


Figura 29: Tubo da 50ml con la cella aperta

La provetta è stata poi centrifugata per 30 minuti a 4000 rpm con una centrifuga [49]. Al termine della centrifuga il rotolo è stata rimosso e si è proceduto con i diversi campionamenti. Per le analisi GC-FID 1 ml di soluzione è stato trasferito all'interno di vial da 1,5 ml; mentre per le analisi GC-MS 1 ml di soluzione è stato trasferito all'interno di vial da 15 ml.

2.4.3 Standard

Attualmente come elettroliti liquidi sono stati considerati il dimetilcarbonato (DMC), etilmetilcarbonato (EMC), dietilcarbonato (DEC), etilencarbonato (EC) e propilencarbonato (PC).

I carbonati organici DMC ($\geq 99\%$, anidro), EMC (99%), DEC ($\geq 99\%$, anidro) e EC (99% anidro) sono stati acquistati da Sigma Aldrich (Germania).

2.4.4 Metodiche gas-cromatografiche

- GC-FID

Per le analisi GC-FID è stato usato un gascromatografo Perkin Elmer con rivelatore a ionizzazione di fiamma. All'interno vi è montata una colonna StabilWax-DA - Restek (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μm). Si utilizza elio come gas di trasporto con flusso di 1 ml/min. L'iniettore è mantenuto a 200°C e viene iniettato 1,0 μl di campione con un rapporto di splittaggio di 70:1. L'analisi prevede una programmata di temperatura: da 100°C (2,5 minuti) fino a 200°C (10 minuti) con velocità di riscaldamento di 30°C/min. Il rivelatore è impostato ad una temperatura di 270°C [50].

- SPME-GC-MS

Per l'analisi SPME-GC/MS è stata utilizzata una fibra in polidimetilsilossano (PDMS) 100 μm (Supelco). La fibra è stata condizionata per 30 minuti a 200°C. La vial contenente la soluzione è stata sottoposta ad agitazione per 5 minuti all'interno del fornello spento, poi, sempre sotto costante agitazione, è stata esposta per 1 minuto la fibra nello spazio di testa della soluzione. La fibra è stata fatta desorbire all'interno dell'iniettore per 2 minuti con un rapporto di splittaggio di 1:25.

Per le analisi GC-MS è stato usato un gascromatografo Agilent Technologies accoppiato alla spettroscopia di massa con collegato un autocampionatore Flex. All'interno del forno GC è montata una colonna HP-5MS - Agilent Technologies, Inc. (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μm). Come gas di trasporto si usa l'elio con flusso di 1,6 ml/min e un flusso di spurgo di 3 ml/min. L'analisi prevede una programmata di temperatura: da 40°C (1 minuti) fino a 60°C con velocità di riscaldamento di 3°C/min, da 60°C fino a 260°C (2 minuti) con velocità di riscaldamento di 30°C/min. Il tempo di analisi complessivo è di 16,32 minuti.

Lo spettrometro di massa lavora in modalità ionizzazione elettronica (EI) con i seguenti parametri: temperatura della sorgente ionica impostata a 230°C, temperatura dell'interfaccia impostata a 280°C mentre la tensione del filamento impostata a 70eV. Gli spettri di massa sono stati acquisiti in modalità scan, con un range di masse compreso tra 40 e 350 m/z [49].

2.4.5 Analisi standard

Sono stati iniettati gli standard tal quali sia al GC-FID sia al GC-MS al fine di ottenere informazioni riguardo ai tempi di ritenzione (t_R) in modo da avere un confronto durante la successiva elaborazione delle analisi sugli elettroliti estratti.

Di seguito sono riportati i cromatogrammi ottenuti dalla miscela di standard (DMC, EMC, DEC e EC) sia con il GC-FID (Fig. 31) sia con il GC-MS (Fig. 32).

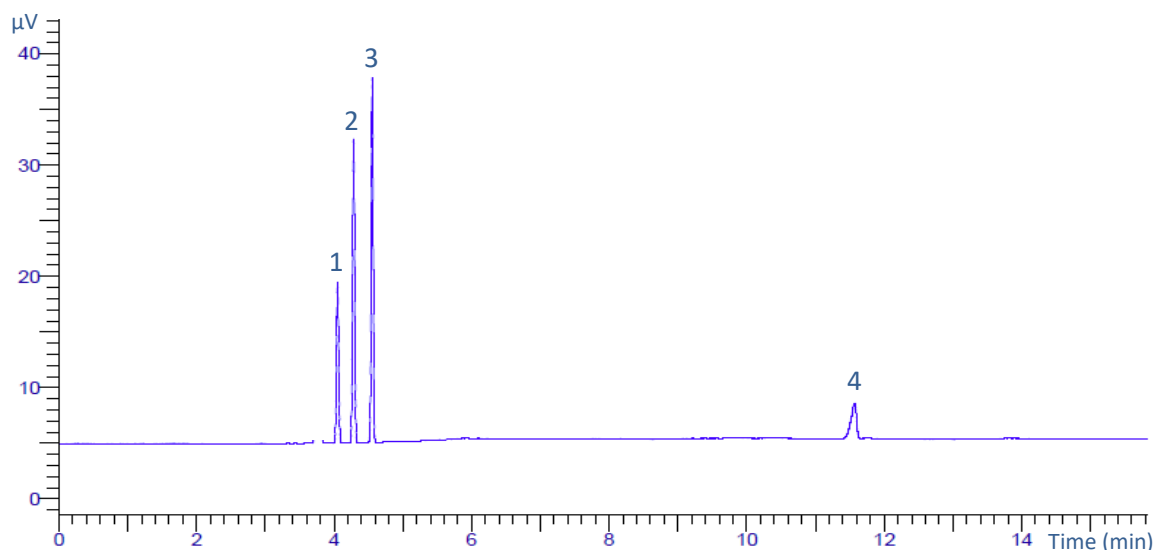


Figura 30: cromatogramma degli standard degli elettroliti con GC-FID

Le informazioni relative al cromatogramma sono riportate nella tabella seguente.

Tempi di ritenzione [min], area dei picchi [$\mu V \cdot sec$] e altezza dei picchi [μV] – GC-FID

Picco	Composto	t_R [min]	Area [$\mu V \cdot sec$]	Altezza [μV]
1	DMC	4,049	31033,06	14400,80
2	EMC	4,284	56547,48	27344,87
3	DEC	4,555	63757,33	32770,66
4	EC	11,571	17925,44	3174,81

In Fig. 32 è riportato il cromatogramma dello stesso mix di standard ma analizzato, previa micro-estrazione nello spazio di testa (SPME), con il GC-MS.

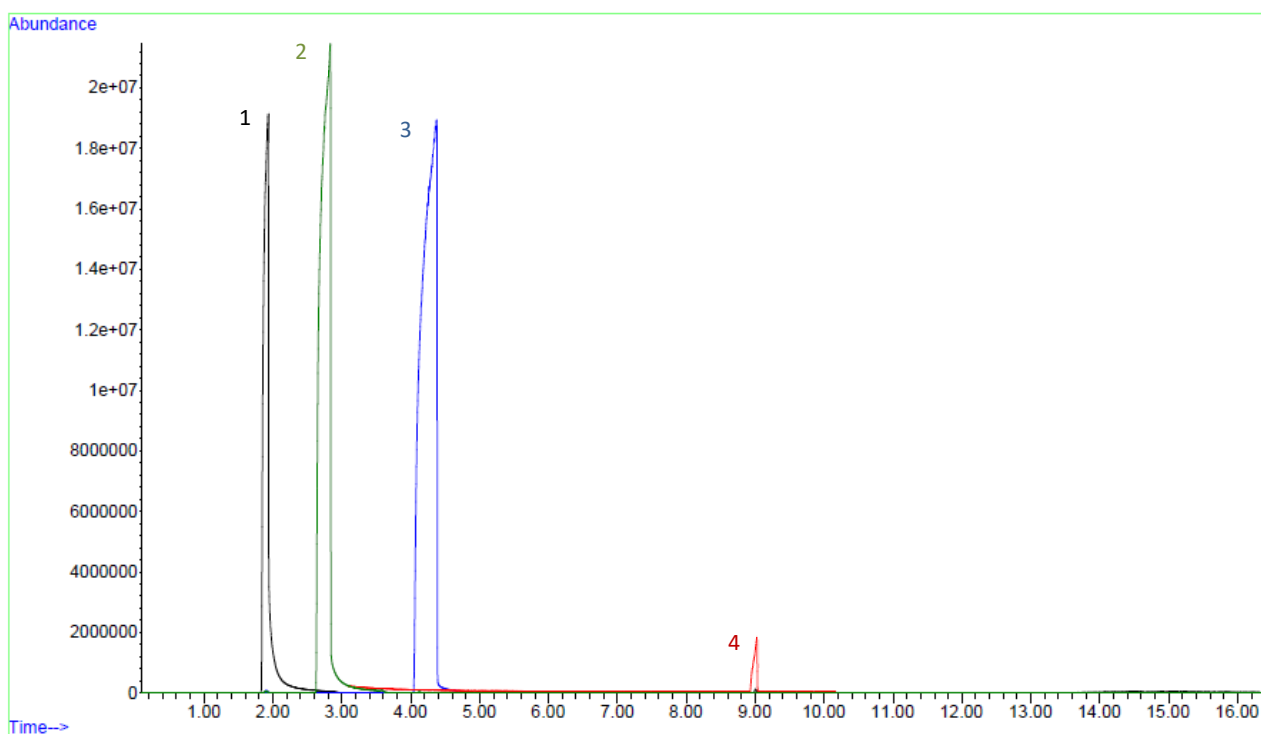


Figura 31: cromatogramma degli standard degli elettroliti con GC-MS

Le informazioni relative a tale analisi sono riportate nella seguente tabella

Tempi di ritenzione [min] ed area dei picchi - GC-MS

Numero picco	Composto	t_R (min)	Area
1	DMC	1,910	
2	EMC	4,200	
3	DEC	2,789	
4	EC	8,990	

Sia con il GC-FID sia con il GC-MS sono stati rivelati tutti gli standard attesi, seppur a t_R diversi. Questa variazione è dovuta solamente alle diverse condizioni operative dei due metodi di analisi. È possibile osservare che il segnale dell'EC è significativamente inferiore agli altri, questo poiché lo standard a disposizione era allo stato solido ed è quindi stato necessario scioglierlo in diclorometano prima dell'analisi.

3 Conclusioni

In questo rapporto sono riportati dapprima i risultati dell'analisi di letteratura condotta per individuare le reazioni caratteristiche e le rispettive cinetiche delle reazioni che avvengono durante l'abuso di una cella Li-ione e che conducano al thermal runaway della cella. I risultati dello studio bibliografico hanno messo in luce oltre alla complessità delle reazioni ma anche la variabilità di tali reazioni e delle rispettive cinetiche in funzione del tipo di materiale agli elettrodi, dell'elettrolita e di altre condizioni di funzionamento della cella, quale lo stato di carica della cella.

Per quanto riguarda la caratterizzazione mediante DSC di celle Panasonic NCR 18650 cariche (SOC=30% e 100%), i risultati delle prove DSC sui singoli componenti delle celle (anodo, catodo, separatore) hanno mostrato che:

- all'anodo sono state identificate tre reazioni principali: il primo picco è attribuibile alla reazione di decomposizione SEI (nel range 90-120 °C); il secondo picco (cerchiato in nero) è possibile ricondurlo alla reazione dell'anodo litiato con l'elettrolita; Il terzo picco individuato è, la reazione che avviene tra l'anodo litiato e il PVDF tra 290 e 330 °C.
- Per celle con SOC pari al 30% il calore sviluppato da questa ultima reazione è molto inferiore rispetto a quello sviluppato dalla cella carica al 100%, ciò può essere dovuto alla diversa disponibilità di litio durante i test.
- Al catodo si può individuare un primo picco in un intervallo di temperatura che va dai 100 ai 135 °C che può essere riconducibile alla decomposizione del SEI. Infatti, anche sull'elettrodo positivo è possibile la formazione di questo strato. Sono poi visibili dei picchi successivi in un intervallo di T che va da 200-240 °C e 240-300 °C attribuibili alla decomposizione del catodo ed al successivo rilascio di ossigeno che reagisce con l'elettrolita presente.

È stata inoltre messa a punto una metodica per la determinazione della composizione dell'elettrolita di celle Li-ione che ha permesso sia con il GC-FID sia con il GC-MS di poter identificare i carbonati organici utilizzati quali solventi dell'elettrolita.

Infine, è stato realizzato un impianto con reattore tubolare interfacciato con un FTIR (in corso di installazione) per la determinazione dei gas emessi durante le prove di abuso termico

I risultati riportati in questo report sono propedeutici allo sviluppo di un modello delle conseguenze, che incorpori le cinetiche delle reazioni chimiche.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] J. Garche, K. Brandt; *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications* Li-Battery Safety; Elsevier 2019.
- [2] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6332–6341.
- [3] M.N. Richard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2068
- [4] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, *J. Electrochem. Soc.* 146 (9) (1999) 3224.
- [5] Z. Zhang, D. Fouchard, J.R. Rea, *J. Power Sources* 70 (1998) 16–20.
- [6] J. Li, Z.R. Zhang, X.J. Guo, Y. Yang, The studies on structural and thermal properties of delithiated $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) as a cathode material in lithium ion batteries, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1509–1516
- [7] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review, *Energy Storage Mater.* 10 (2018) 246–267
- [8] M.N. Richard, Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. II. Modeling the results and predicting differential scanning calorimeter curves, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2078
- [9] M.N. Richard, J.R. Dahn, Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. I. Experimental, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2068–2077
- [10] A. Du Pasquier, F. Dismas, T. Bowmer, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 145 (2) (1998) 472–477.
- [11] Ph. Biensan, B. Simon, J.P. Peres, A. de Guibert, M. Broussely, J.M. Bodet, F. Pertion, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 906–912.
- [12] 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.
- [13] A. Kriston, I. Adanouj, V. Ruiz, A. Pfrang, Quantification and simulation of thermal decomposition reactions of Li-ion battery materials by simultaneous thermal analysis coupled with gas analysis, *J. Power Sources* (2019), p. 435
- [14] E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1298–1304.
- [15] F.M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, VCH, 1991.
- [16] H. Maleki, G. Deng, I. Kerzhner-Haller, A. Anani, J.N. Howard, *J. Electrochem. Soc.* 147 (12) (2000) 4470.
- [17] X. Feng, M. Fang, X. He, M. Ouyang, L. Lu, H. Wang, M. Zhang, Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry, *J. Power Sources* 255 (2014) 294–301.
- [18] C.J. Orendorff, The role of separators in lithium-ion cell safety, *Electrochem. Soc. Interface* 21 (2) (2012) 61–65
- [19] S.E. Sloop, J.K. Pugh, S. Wang, J.B. Kerr, K. Kinoshita, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (4) (2001) A42.
- [20] J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H.E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach, M. Schmidt, *J. Power Sources* 119 (2003) 794–798.
- [21] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.I. Yamaki, *J. Power Sources* 104 (2002) 260–264.

- [22] M. Moshkovich, M. Cojocaru, H.E. Gottlieb, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 84–96.
- [23] G.G. Botte, R.E. White, Z. Zhang, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 570–575.
- [24] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, *J. Power Sources* 104 (2002) 260–264.
- [25] G.H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz, A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells, *J. Power Sources* 170 (2007) 476–489
- [26] D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 4430–4439.
- [27] J. Yamaki, Y. Baba, N. Katayama, H. Takatsuji, M. Egashira, S. Okada, *J. Power Sources* 119 (2003) 789–793
- [28] Q.S. Wang, J.H. Sun, X.F. Chen, G.Q. Chu, C.H. Chen, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 543–548.
- [29] R. Venkatachalapathy, C.W. Lee, W. Lu, J. Prakash, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 104–107.
- [30] W. Lu, C.W. Lee, R. Venkatachalapathy, J. Prakash, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1119.
- [31] Z. Zhang, D. Fouchard, J.R. Rea, *J. Power Sources* 70 (1998) 16–20.
- [32] D.D. MacNeil, D. Larcher, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 148 (11) (2001) A1211.
- [33] H. Wang, A. Tang, K. Huang, Oxygen evolution in overcharged $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode and its thermal analysis kinetics, *Chin. J. Chem.* 29 (2011) 1583–1588.
- [34] H.-S. Kim, M. Kong, K. Kim, I.-J. Kim, H.-B. Gu, Effect of carbon coating on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries, *J. Power Sources* 171 (2007) 917–921
- [35] H.-J. Noh, S. Youn, C.S. Yoon, Y.-K. Sun, Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x=1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 233 (2013) 121–130.
- [36] Y. Wang, J. Jiang, J.R. Dahn, The reactivity of delithiated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ or LiCoO_2 with non-aqueous electrolyte, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2534–2540.
- [37] I. Belharouak, Y.-K. Sun, J. Liu, K. Amine, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications, *J. Power Sources* 123 (2003) 247–252
- [38] Q. Wang, J. Sun, C. Chen, Thermal stability of delithiated LiMn_2O_4 with electrolyte for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 154 (4) (2007) A263–A267
- [39] S.K. Martha, O. Haik, E. Zinigrad, I. Exnar, T. Drezen, J.H. Miners, D. Aurbach, On the thermal stability of olivine cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1115–A1122.
- [40] P. Röder, N. Baba, K. Friedrich, H.-D. Wiemhofer, Impact of delithiated LiFePO_4 on the decomposition of LiPF_6 -based electrolyte studied by accelerating rate calorimetry, *J. Power Sources* 236 (2013) 151–157.
- [41] J. Jiang, J.R. Dahn, ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO_2 ; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$; and LiFePO_4 , in LiPF_6 and LiBOB EC/DEC electrolytes, *Electrochem. Commun.* 6 (1) (2004) 39–43
- [42] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review, *Energy Storage Mater.* 10 (2018) 246–267
- [43] R. Spotnitz, J. Franklin, Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, *J. Power Sources* 113 (1) (2003) 81–100.
- [44] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, “Thermal Stability Studies of Li - Ion Cells and Components” in *J. Electrochem. Soc.* 146 (9), 1999,3224.
- [45] A Kriston, I Adanouj, V Ruiz, A Pfrang “Quantification and simulation of thermal decomposition reactions of Li-ion battery materials by simultaneous thermal analysis coupled with gas analysis” in *Journal of Power Sources* 435, 2019

- [46] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, and B. E. Mellander, "Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-09784-z.
- [47] F. Larsson, P. Andersson, and B. E. Mellander, "Lithium-ion battery aspects on fires in electrified vehicles on the basis of experimental abuse tests," *Batteries*, vol. 2, no. 2, pp. 1–13, 2016, doi: 10.3390/batteries2020009.
- [48] D. Sturk, L. Rosell, P. Blomqvist, and A. A. Tidblad, "Analysis of li-ion battery gases vented in an inert atmosphere thermal test chamber," *Batteries*, vol. 5, no. 3, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3390/batteries5030061.
- [49]. F. Horsthemke et al., "Fast screening method to characterize lithium ion battery electrolytes by means of solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 74, pp. 46989–46998, 2017, doi: 10.1039/c7ra08599k.
- [50] W. Bob, "Analysis of Ethylene Carbonate and Ethyl Methyl Carbonate by GC/FID on a Thermo Scientific TraceGOLD TG-35MS Column," 2012.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DEC: dietile carbonato

DME: dimetile carbonato

EC: etil carbonato

EMC: carbonato di etile metile

FT-IR: spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

GC-FID: gascromatografia accoppiata al rivelatore a fotoionizzazione

GC-MS: gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa

LIBs: batterie agli ioni di litio

SEI: solid electrolyte interphase

SPME: micro-estrazione in fase solida

t_R: tempo di ritenzione, espresso in minuti

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 Product and Process and Safety in the Chemical industry 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".

Svolge attività di revisore per diverse riviste scientifiche internazionali e per l'Elsevier del libro "Dust Explosion Dynamics" di Russell A. Ogle (2014). Editor del volume "Environmental Catalysis: A Step Forward" della rivista Catalysis Today, 75 (1-4) 2002. Nel 2020 è stata chair del Stakeholders' Workshop of HyTunnel-CS project (FCH-04-1-2018), Rome, 4-5 May, 2020. 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. È membro dell'AIDIC, GRICU, INSTM e dell'AIF Associazione Italiana Ingegneria Forense. E' stato/è responsabile di diversi progetti di ricerca, sia istituzionali che finanziati da altri enti pubblici o privati, a livello sia nazionale che europeo. L'attività di ricerca è incentrata su temi nel campo della sicurezza e protezione ambientale e energetico-ambientale, quali:

- Esplosione e incendi di batterie Li-ione;
- Esplosioni di polveri, gas e miscele ibride: studio dei fenomeni coinvolti e previsione delle grandezze caratteristiche.
- Sistemi di mitigazione e di protezione di apparecchiature industriali dagli effetti di esplosioni di gas e polveri.
- Modellazione CFD di incendi in ambienti confinati (gallerie stradali e ferroviarie) e QRA
- Modellazione di incendi boschivi
- Abbattimento catalitico del particolato carbonioso da motori diesel in impianti stazionari e mobili.
- Pirolisi e combustione di carboni, di biomasse e di loro miscele; gassificazione di carboni.

Altri temi di ricerca riguardano i processi alimentari di essiccazione e dealcolazione delle bevande

L'attività di ricerca è documentata da 123 pubblicazioni su riviste internazionali e convegni internazionali peer review indicizzate su banche dati (Scopus, HI=27, 18/06/2021) e dal Brevetto N. 0001417526 (2015) "Apparato per le prove di infiammabilità ed esplosività di polveri uniformemente disperse".

Roberto Bubbico

Roberto Bubbico è professore associato presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza". È membro dei Consigli d'Area di Ingegneria Chimica e di Ingegneria della Sicurezza e protezione della stessa Facoltà. Dall'anno accademico 2003-2004 tiene il corso di Sicurezza degli Impianti Chimici nell'ambito dei corsi di Laurea magistrale in Ingegneria Chimica e Ingegneria della Sicurezza e protezione; dal 2013 al 2019 ha tenuto anche il corso di Impianti dell'industria di processo, nell'ambito del corso di Laurea in Ingegneria della Sicurezza.

Dal 2004 al 2011 è stato membro del Comitato Esecutivo della Society for Risk Analysis – Europe (SRA-E), di cui è stato Presidente nel biennio 2007-2009. E' membro della European Technology Platform on Industrial Safety (ETPIS). E' stato inoltre membro del gruppo di coordinamento della Piattaforma Tecnologica Italiana sulla Sicurezza Industriale (PTISI), e rappresentante italiano presso la corrispondente Piattaforma Europea (ETPIS). Svolge attività di revisore per diverse riviste scientifiche internazionali e per diversi convegni internazionali (ESREL 2008, 1st Int. Conf. RACR 2007, IChEAP, CISAP, SRA-Europe Annual Conference 2005-

2007, ecc.). Le principali linee di ricerca hanno riguardato diversi settori, e in particolare la sicurezza negli impianti chimici, la stabilità dei sistemi di accumulo di energia lo scambio termico con sistemi avanzati e gli impianti biotecnologico-alimentari. L'attività scientifica svolta è testimoniata da oltre 160 lavori scientifici pubblicati su riviste o atti di convegni prevalentemente internazionali. E' stato/è responsabile o ha partecipato a diversi progetti di ricerca, sia istituzionali che finanziati da altri enti pubblici o privati, a livello sia nazionale che europeo.

Maria Luisa Mele è Dottoranda di Ricerca del Corso di Dottorato (XXXIV ciclo) in Processi chimici per l'industria e per l'ambiente dell'Università degli Studi di Roma La Sapienza, dove sta svolgendo una tesi sulla sicurezza delle batterie a litio-ione dal titolo "Study of safety issues of Lithium-ion batteries for their application in the automotive sector". Nel 2017, si è laureata in Ingegneria Chimica presso dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza".

Sofia Ubaldi è Dottoranda di Ricerca del Corso di Dottorato (XXXVI ciclo) in Processi chimici per l'industria e per l'ambiente dell'Università degli Studi di Roma La Sapienza. Il progetto di dottorato, dal titolo " Fire risk management in solid waste management plants".

Laureata magistrale in Chimica Clinica, Forense dello Sport presso l'Università degli Studi di Torino con tesi dal titolo "Studio di incendi innescati per mezzo di un ordigno esplosivo improvvisato (IED) e di residui di accelerante su tessuti tramite SPME-GC-MS", presentazione poster "Investigation of fires by unconventional IID (Improvised Incendiary Device) and combustion residues on different materials by SPME-GC-MS" alla 68th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics di Houston (Texas, USA) nel 2020.

Principali pubblicazioni del Gruppo di ricerca sull'argomento:

- Russo P., Papillo P., 2017, La ricarica di veicoli elettrici: studio preliminare alla modellazione delle distanze di sicurezza, Report RdS/PAR2016/241.
- Russo P., Mele M.L., 2018, Operazioni di ricarica di veicoli elettrici: la misura dell'HRR per la modellazione delle distanze di sicurezza, RdS/PAR2017/251
- Russo P.; Longobardo G; Mazzaro M.; Di Bari C.; Cancelliere P., 2019, Fire Behaviour of NMC Li-ion Battery Cells, Proceedings of the Ninth International Seminar on Fire and Explosion Hazards (ISFEH9), 21-26 April 2019, Saint Petersburg, Russia, vol.1 pp. 881-890
- Russo P., Mele M.L., Bracciale M.P., Santarelli M.L., Di Bari C., 2019, Characterization of 18650 Li-ion cell components before and after thermal abuse tests – In Book of abstracts 5th CEEC-TAC and Medicta 2019 - ISBN:9783940237590
- Russo P., Mele M.L., Longobardo G., Mazzaro M., Di Bari C., 2020, Investigation on the fire hazards of Li-ion cells, ELECTRIMACS 2019, Lecture Notes in Electrical Engineering 604, W. Zamboni, G. Petrone (eds.), Springer Nature Switzerland AG 2020, pp.739-749 DOI:10.1007/978-3-030-37161-6_56
- Russo P., Mele M. L., 2020, Capitolo 2 Caratterizzazione delle modalità di innesco e delle curve di Heat Release Rate e Mass Loss Rate, caratterizzazione dei composti chimici rilasciati in fase aeriforme nelle prove per misura HRR e MLR, *Volume Rischi Connessi Con Lo Stoccaggio Di Sistemi Di Accumulo Litio-Ione*, Ed. M. Mazzaro, C. Di Bari, CNVVF- ENEA pp.92-135
- Russo P., Mele M. L., 2020, Li-ion batteries: characterization of the thermal runaway reactions using a DSC, Proceedings of the 13th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE 2020), Braunschweig, Germany, 2020, pp166-174, DOI: 10.7795/810.20200724
- C. Di Bari, A. Lecocq, G. Marlair, B.Truchot, M. Mazzaro, M. L. Mele, P. Russo, 2020, Recent safety focused overall analysis, testing and accident reviews towards safer e-mobility and energy storage, International Conference on Fires in vehicles FIVE 2020 held online on December 15-16 2020. <https://www.ri.se/en/five/five2020>
- Russo P., Mele M. L., 2021, A study of the main reactions occurring at the electrodes of Li-ion cells during the thermal runaway, Book of abstract XLII National Conference on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics, Udine, January 27-28 2021 pp 116-116, ISBN 9788836230396