



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione delle reazioni coinvolte nel thermal runaway di celle Li-ione per lo sviluppo di un modello delle conseguenze

Paola Russo, Roberto Bubbico, Sofia Ubaldi

DIPARTIMENTO
INGEGNERIA CHIMICA
MATERIALI AMBIENTE



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

CARATTERIZZAZIONE DELLE REAZIONI COINVOLTE NEL THERMAL RUNAWAY DI CELLE LI-IONE PER LO SVILUPPO DI UN MODELLO DELLE CONSEGUENZE

Paola Russo, Roberto Bubbico, Sofia Ubaldi

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo : Tecnologie

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

Work package: Mobilità

Linea di attività: LA 2.5 Caratterizzazione delle reazioni coinvolte nel thermal runaway di celle Li-ione per lo sviluppo di un modello delle conseguenze

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: Paola Russo

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PROVE CALORIMETRICHE (DSC) SUI SINGOLI COMPONENTI DELLA CELLA AL VARIARE DELLA CHIMICA.....	6
2.1.1 <i>Materiali e metodi</i>	6
2.1.2 <i>Risultati sperimentali</i>	8
2.1.3 <i>Discussione</i>	17
2.1.4 <i>Cinetica di reazione</i>	18
2.2 TEST DI ABUSO TERMICO SU CELLE LI-IONE.....	20
2.2.1 <i>Descrizione impianto</i>	20
2.2.2 <i>Materiali e metodi</i>	21
2.2.3 <i>Calibrazione dei principali gas</i>	23
2.2.4 <i>Risultati sperimentali</i>	28
2.3 CARATTERIZZAZIONE DELL'ELETTROLITA DI CELLE LI-IONE.....	33
2.3.1 <i>Materiali e metodi</i>	33
2.3.2 <i>Risultati</i>	35
2.4 SIMULAZIONE DEL THERMAL RUNAWAY (TR)	38
2.4.1 <i>Effetti termici</i>	42
2.4.2 <i>Risultati delle simulazioni</i>	44
3 CONCLUSIONI.....	51
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	53
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	55

Sommario

L'attività di ricerca è stata rivolta allo studio delle principali reazioni coinvolte nel thermal runaway di celle Li-ione mediante analisi con calorimetro a scansione differenziale (DSC) dei singoli componenti, anodo e catodo, delle celle. Allo scopo sono state studiate due diverse tipologie di celle (LTO e LFP) in termini di chimica, rispetto a quelle (LNCA) studiate nella precedente annualità, a diverso stato di carica (SOC= 0%, 30%, 50% e 100%) e diversa velocità di riscaldamento (5-15°C/min).

Per la caratterizzazione della soluzione elettrolitica sono stati utilizzati due diversi metodi estrattivi, centrifugazione ed estrazione con solvente, e gli estratti sono stati successivamente analizzati tramite gascromatografia (GC) accoppiata al FID e al detector per la spettrometria di massa (MS). Per lo studio sono state prese in considerazione tre celle di diversa chimica (LNCA, LTO e LFP). I risultati della analisi hanno mostrato la presenza di una miscela di carbonati costituita da DMC, EMC, EC e PC e tracce di metilfenil carbonato.

Per analizzare il comportamento delle celle durante il thermal runaway indotto da abuso termico, è stato utilizzato un sistema di prova che permette da una parte di controllare le condizioni di temperatura, pressione e l'atmosfera a cui sono testate le celle, e dall'altra l'analisi in tempo reale dei composti gassosi. Per l'analisi dei gas è stata collegata l'uscita del reattore mediante transfer line alla cella dei gas per analisi mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR). Prove preliminari sono state condotte per l'ottimizzazione dei parametri operativi (velocità di riscaldamento, Tmax, portata dei gas) e dei parametri strumentali dello FT-IR (risoluzione spettrale, tempo di acquisizione). Prove di abuso termico sono state condotte su singole celle (NCR 18650, Panasonic) in ambiente inerte. Tramite il sistema di acquisizione in continuo, è stato possibile monitorare la temperatura sulla superficie della cella (Tmax=550°C), la pressione e la composizione dei gas emessi (CO, CO₂, CH₄, HF nonché carbonati della soluzione elettrolitica).

Infine, è stato creato un modello con il software Comsol Multiphysics 5.5 in grado di simulare il comportamento di celle 18650 di diversa composizione chimica (LFP, LTO, NMC e LMO), durante due generiche condizioni di abuso termico: riscaldamento della singola cella e thermal runaway di una cella all'interno di un pacco batteria.

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.

In particolare, l'attività si è inizialmente focalizzata sullo studio delle reazioni coinvolte nel thermal runaway e delle condizioni che ne inducono l'innesco. Tale evento si verifica quando le celle agli ioni di litio vengono sottoposte ad una condizione di abuso meccanico, elettrico o termico. Quando sottoposte a tali condizioni di abuso all'interno della cella si innescano diverse reazioni esotermiche che causano la degradazione dei materiali con un forte aumento di pressione e temperatura all'interno della cella con incendio e/o esplosione della stessa, e causa dei gas infiammabili liberati. Le reazioni caratteristiche coinvolte nel thermal runaway e le rispettive cinetiche dipendono dalla composizione chimica interna della cella, anodo, catodo, membrana di separazione, soluzione elettrolitica, e dal suo stato di carica (SOC). Per studiare il comportamento dei singoli componenti, materiale anodico e catodico, si è utilizzata la calorimetria a scansione differenziale (DSC). In particolare, in questo studio sono riportati i risultati di prove DSC con diversa velocità di riscaldamento (5, 7, 10 e 15°C/min) condotte sui componenti delle singole celle (catodo ed anodo) di due tipologie di celle Li-ione di diversa chimica (LFP ed LTO) preventivamente caricate a diversi SOC (0%, 30%, 50% e 100%).

Le batterie LTO (titanato di litio) utilizzano nanocristalli di titanato di litio sulla superficie dell'anodo piuttosto che materiali a base di carbonio (in genere grafite) utilizzati in altre batterie agli ioni di litio. Ciò conferisce all'anodo una superficie di circa 100 m²/g, mentre la grafite può raggiungere 3 m²/g, consentendo agli elettroni di entrare e uscire più velocemente dall'anodo. Le batterie al litio titanato possono essere ricaricate più velocemente e supportare un'elevata corrente di lavoro quando richiesto. Inoltre, nelle celle LTO non si è riscontrata la formazione del SEI e formazione di Li metallico (lithium plating) intorno all'anodo durante la ricarica rapida e la ricarica a bassa temperatura. Anche la stabilità termica alle alte temperature è migliore rispetto ad altri sistemi agli ioni di litio; tuttavia, la batteria è costosa.

Il Li-fosfato delle celle LFP offre buone prestazioni elettrochimiche con bassa resistenza. Ciò è reso possibile dall'uso di un materiale catodico, a base di litio fosfato, di dimensioni nanometriche. I vantaggi principali sono un'elevata corrente nominale e una lunga durata del ciclo, oltre a una buona stabilità termica, maggiore sicurezza e tolleranza in caso di abuso. Il Li-fosfato è più tollerante alle condizioni di carica completa ed è meno stressato rispetto ad altri sistemi agli ioni di litio se mantenuto ad alta tensione per un tempo prolungato. Come la maggior parte delle batterie, le basse temperature riducono le prestazioni e la conservazione ad elevata temperatura riduce la durata. Il Li-fosfato ha però un'autoscarica più elevata rispetto ad altre batterie agli ioni di litio, che può causare problemi con l'invecchiamento. Questo può essere mitigato acquistando celle di alta qualità e/o utilizzando un'elettronica di controllo sofisticata, entrambi fattori che aumentano il costo del pacco batterie. La pulizia nella produzione è un altro fattore importante per la longevità della batteria: in particolare non c'è tolleranza per l'umidità.

Per analizzare il comportamento delle celle durante il thermal runaway in condizioni di abuso termico, è stato realizzato un sistema di prova che permette da una parte di controllare le condizioni di temperatura, pressione e l'atmosfera a cui sono testate le celle, e dall'altra l'analisi in tempo reale dei composti gassosi. Per l'analisi dei gas è stata collegata, all'uscita del reattore, una transfer-line riscaldata per il trasferimento dei gas alla cella per l'analisi tramite spettroscopia infrarossa di trasformata di Fourier (FTIR). Il reattore all'interno del quale viene posizionata la cella in esame è a tenuta di pressione. Il sistema è inoltre provvisto di una valvola di sicurezza, la cui uscita è collegata ad una cappa, per convogliare il gas tossici e/o infiammabili emessi in condizioni di pressione superiore a 9 bar.

Dallo studio della letteratura è emerso che la formazione di prodotti gassosi è il risultato di diverse reazioni, tra cui l'ossidazione dell'elettrolita al catodo e la riduzione all'anodo, oltre alla reazione di decomposizione dello stesso elettrolita. I gas prodotti sono composti principalmente da CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, H₂ e HF. Inoltre, è possibile la formazione di POF₃, ma essendo questo un composto molto instabile ed essendo prodotto in piccole quantità è difficile rilevarlo. Per tali motivi si è scelto di effettuare l'analisi tramite spettroscopia FT-IR. 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 campione analizzato. Poiché i composti sono costituiti da una combinazione unica di atomi, i loro profili a infrarossi sono univoci e possono anche essere confrontati con gli standard presenti nelle librerie disponibili. Nel caso delle celle Li-ione mediante la spettroscopia FT-IR è possibile valutare i tassi di emissione di gas, i volumi totali di gas emessi e le quantità di HF e di CO₂, di composti fluorurati e dei prodotti di decomposizione e di combustione dell'elettrolita. Tra i composti tossici, oltre al CO, i gas emessi contengono concentrazioni variabili di HF altamente tossico e di idrocarburi fluorurati. I solventi organici nell'elettrolita e il sale conduttivo LiPF₆ sono stati riscontrati come la principale fonte di specie gassose a base di fluoro quali il trifluoruro di fosforile (POF₃) e il pentafluoruro di fosforo (PF₅) ottenuti in presenza di acqua dalla reazione dell'esafluoruro fosfato di litio (LiPF₆). Alcuni autori hanno sottolineato che la tossicità dell'HF è ben nota, mentre la tossicità del POF₃ è sconosciuta [1], [2]. Tuttavia, POF₃ potrebbe essere più tossico dell'HF come nel caso dell'analogo del cloro.

Data la pericolosità delle componenti della soluzione elettrolitica e del loro contributo alle reazioni di thermal runaway è stata messa a punto una procedura per la caratterizzazione della soluzione elettrolitica utilizzata in celle di diversa chimica (NCR, LTO e LFP). Gli elettroliti attualmente utilizzati nelle batterie agli ioni di litio sono costituiti principalmente da sale LiPF₆ disciolto in una miscela di solventi a base di carbonati tra cui: etilene carbonato (EC), dietil carbonato (DEC), dimetil carbonato (DMC) e propilene carbonato (PC). Di questi, alcuni solventi (DEC e DMC) presentano una temperatura di infiammabilità (flash point) prossima o inferiore alla temperatura ambiente (25°C e 18°C, rispettivamente) per cui sono classificati come liquidi infiammabili. Per l'estrazione si sono impiegati due metodi estrattivi, uno basato sull'estrazione con solvente e l'altro mediante centrifugazione. La successiva identificazione e quantificazione dei diversi composti presenti è stata effettuata mediante tecnica gascromatografica (GC) accoppiata ad un rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID) o alla spettroscopia di massa (MS).

L'ultima sezione riporta i risultati delle simulazioni svolte per analizzare il comportamento termico di diverse celle ad un evento di thermal runaway. In particolare, le simulazioni sono state effettuate con riferimento a due condizioni di pericolo che coinvolgono le batterie a ioni di litio: l'innalzamento di temperatura dovuto ad un abuso termico causato da un eccesso di corrente, e le conseguenze dell'esposizione ad un thermal runaway all'interno di un pacco batterie in cui in uno degli elementi costituenti si è già verificato un evento di thermal runaway. Queste simulazioni sono state implementate allo scopo di comprendere quali sono le conseguenze in presenza di un abuso in termini di accadimento del thermal runaway, su differenti batterie contenenti diversi materiali catodici. I modelli sono stati sviluppati mediante il software Comsol Multiphysics 5.5, definendo le specifiche caratteristiche della cella in termini di geometria, i materiali e la fisica del sistema.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Prove calorimetriche (DSC) sui singoli componenti della cella al variare della chimica

Al fine di studiare le reazioni che avvengono durante il thermal runaway (TR) causato da un abuso termico è stato analizzato il comportamento di diversi componenti della cella, materiale anodico e catodico, a diverso stato di carica (SOC) e diversa composizione chimica mediante un calorimetro a scansione differenziale (DSC). Il thermal runaway si verifica quando all'interno della cella, a seguito di un riscaldamento esterno, avvengono in maniera incontrollata reazioni esotermiche e conseguentemente un elevato e repentino sviluppo di calore che non riesce ad essere dissipato attraverso i dispositivi di protezione montati sulla cella. Le reazioni che avvengono, proposte in letteratura, dipendono dalle condizioni di abuso termico, temperatura massima e velocità di riscaldamento, e dalle caratteristiche fisiche della cella, dalla composizione chimica dell'anodo [3]-[8] e del catodo [8]-[9] nonché dallo stato di carica (SOC) [14], [15].

Data la pericolosità delle sostanze presenti all'interno delle celle, le operazioni di apertura, separazione dei componenti e preparazione dei campioni sono state condotte all'interno di una glovebox. L'impiego della glovebox permette di manipolare i campioni in un ambiente controllato in cui viene flussato gas inerte (argon), confinare eventuali rilasci di sostanze tossiche e/o infiammabili. Lavorando in un ambiente inerte, in concentrazioni di O₂ ed H₂O inferiori a 0.1 ppm, è inoltre possibile procedere all'apertura delle LIBs con strumenti come il Dremel®, in completa sicurezza.

2.1.1 Materiali e metodi

- Materiali

Per lo studio sono state considerate due tipologie di celle Li-ione 18650 (18mm diametro x 65mm lunghezza) di differente composizione chimica del catodo e dell'anodo (LTO [16] e LFP [17]). In particolare le celle indicate con LTO presentano come catodo un Ossido di Litio e Manganese (LMO) e come anodo un Ossido di titanato di Litio, mentre le celle LFP hanno l'anodo in grafite e il catodo a base di Litio ferro fosfato. Nel precedente Report Rds/PTR2020/051 dal titolo "Analisi critica dei modelli di reazione e realizzazione di un apparato sperimentale per lo studio del thermal runaway di celle Li-ione" sono stati riportati i risultati relativi alle celle LCA. In Figura 1 è riportata una immagine delle celle in esame mentre in Tabella 1 le principali caratteristiche delle celle secondo le rispettive schede di tecniche [16], [17]. La composizione chimica delle celle LTO è dettagliata in Tabella 3 come riportata nel Material Safety data sheet.



Figura 1. Immagine delle celle in esame: LTO (gialle) e LFP (rosse)

Tabella 1. Specifiche tecniche delle celle LTO e LFP [16][17]

Cella	Colore	Catodo	Formula	Anodo	Formula	Peso [g]	Capacità [mAh]	Voltaggio nominale [V]
LTO	Gialle	Ossido di Litio e Manganese	LiMn ₂ O ₄	Ossido di titanato di litio	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	40.0	1300	2.4
LFP	Rosse	Litio ferro fosfato	LiFePO ₄	Grafite		40.0	1300	3.2

Tabella 2. Composizione delle celle LTO da MSDS

Section 3 – Composition/Information on Ingredients			
Chemical characterization: Mixture			
Chemical Composition	CAS No.	EC#	Weight (%)
Lithium manganese oxide	12057-17-9	601-724-5	25
Cobaltate, lithium	12190-79-3	235-362-0	25
Dilithium titanate	12031-82-2	234-759-6	20
Aluminium	7429-90-5	231-072-3	5
Copper	7440-50-8	231-159-6	10
Phosphate(1-), hexafluoro-, lithium	21324-40-3	244-334-7	10
Polyvinylidene fluoride resin	24937-79-9	607-458-6	5

Le celle, prima di essere testate, sono state sottoposte a 5 cicli standard di carica-scarica, le celle poi sono state caricate utilizzando un alimentatore serie PS 8000 2U di Elektro-Automatikk (EA). Per ottenere i diversi stati di carica (SOC) si sono impostati differenti valori del limite massimo di tensione imposto. Nel caso delle LFP i valori impostati sono stati: 3.7V (SOC=100%), 3.18V (SOC=50%), 2.72V (SOC=30%) e 2.3V (SOC=0%). Per le LTO, invece, si sono impostati i seguenti valori: 2.80 V (SOC=100%), 2.20V (SOC=50%), 1.96 V (SOC=30%) e 1.60 V (SOC=0%).

- Apertura delle celle

Le operazioni di apertura delle celle sono state condotte all'interno di una glovebox (O_2 , $H_2O \leq 0.1\text{ppm}$) in flusso continuo di argon.

Le celle sono state aperte utilizzando un Dremel® in modo da rimuovere sia i tappi, Figura 2(a), alle estremità del case della cella sia le pellicole di rivestimento del case della cella, b) e (c).



Figura 2. Rimozione tappi (a), rimozione alloggiamento plastico (b), rimozione dell'alloggiamento metallico

Una volta rimosso l'alloggiamento esterno le diverse componenti interne, anodo, catodo e membrana, sono state separate.

- Metodo DSC

Di ciascun componente è stata prelevata una piccola aliquota, circa 10mg, che è stata collocata all'interno di capsule in acciaio inossidabile resistenti ad alte pressioni, fino a 24 atm, ermeticamente chiuse, in modo da contenere gli eventuali gas formati durante la prova.

I test DSC, sul materiale anodico e catodico, sono stati eseguiti utilizzando un calorimetro DSC 8500 (Perkin Elmer). I campioni sono stati analizzati in flusso di azoto (30 mL/min), nell'intervallo di temperature 25-350°C con velocità di riscaldamento pari a 5, 7, 10 e 15°C/min. I dati sperimentali sono stati analizzati mediante l'impiego del software di analisi dati Pyris (Perkin Elmer).

2.1.2 Risultati sperimentali

I risultati sono stati riportati in termini di flusso di calore, Heat Flow [mW], in funzione della temperatura. Per tutti i dati si è utilizzata la convenzione che le trasformazioni endotermiche sono caratterizzate da un picco dal flusso di calore rivolto verso l'alto, mentre le trasformazioni esotermiche presentano picchi rivolti verso il basso.

Di seguito sono riportati i termogrammi dei relativi componenti, anodo e catodo, a diverso SOC e velocità di riscaldamento e nelle tabelle i valori di picco della temperatura e il corrispondente calore (ΔH) delle reazioni osservate.

- LFP

Nelle seguenti figure (Figura 3-Figura 6) sono riportati i termogrammi, ottenuti a diversa velocità di riscaldamento (5, 7, 10 e 15°C/min), dell'anodo delle celle LFP a diverso stato di carica, rispettivamente 0%, 30%, 50% e 100%. I valori della temperatura ed il ΔH relativo e per le diverse curve sono riportati di seguito in Tabella 3.

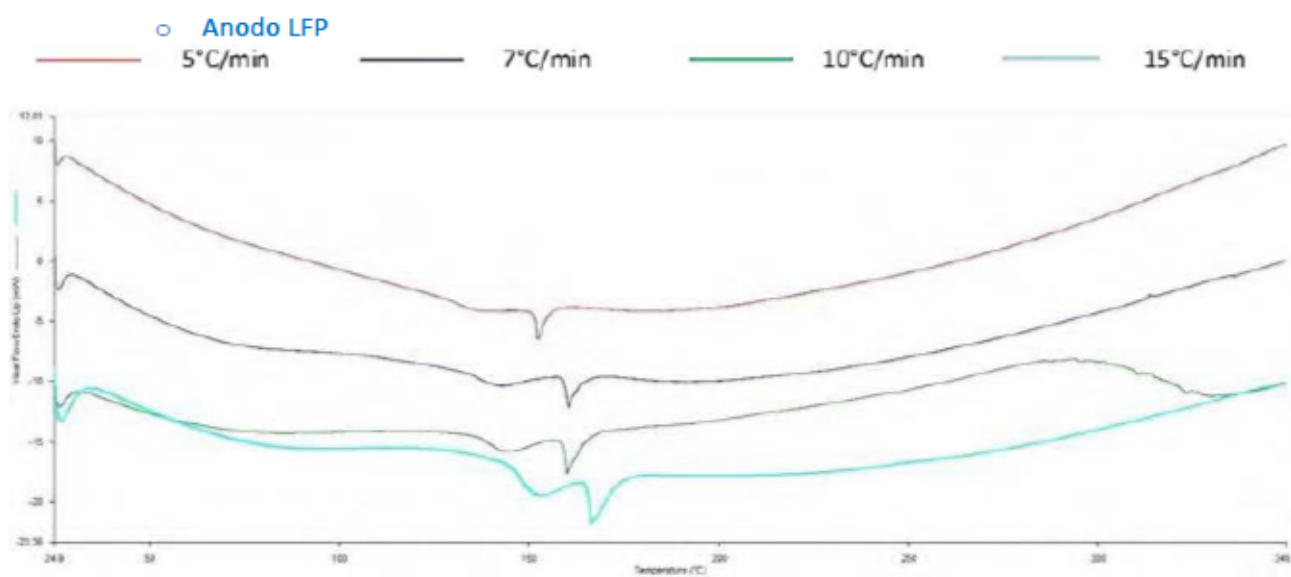


Figura 3. Termogrammi dell'anodo LFP con SOC 0%

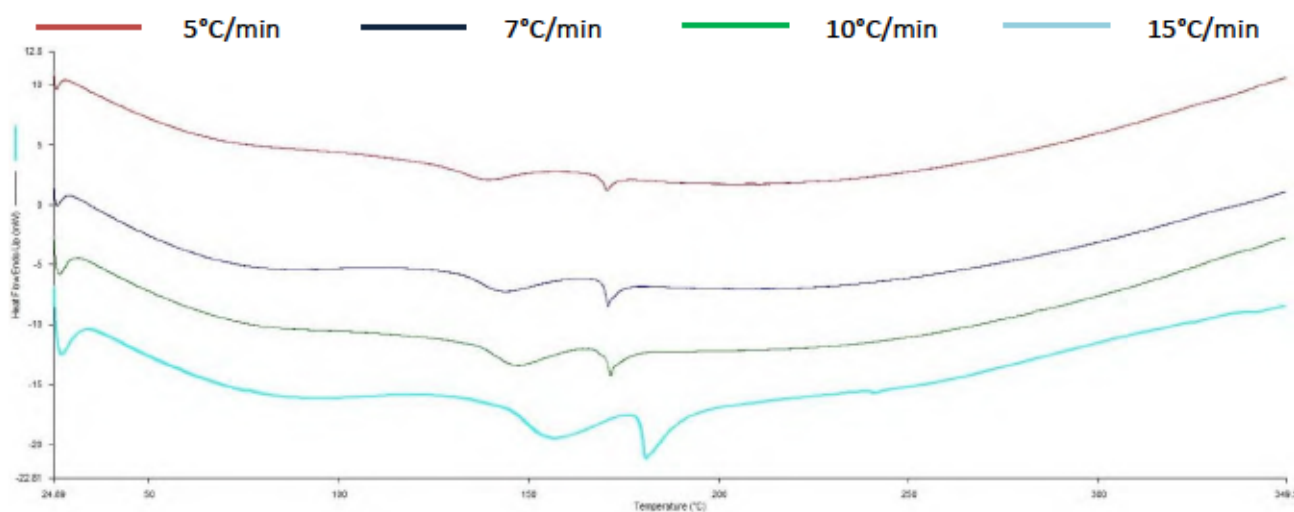


Figura 4. Termogrammi dell'anodo LFP con SOC 30%

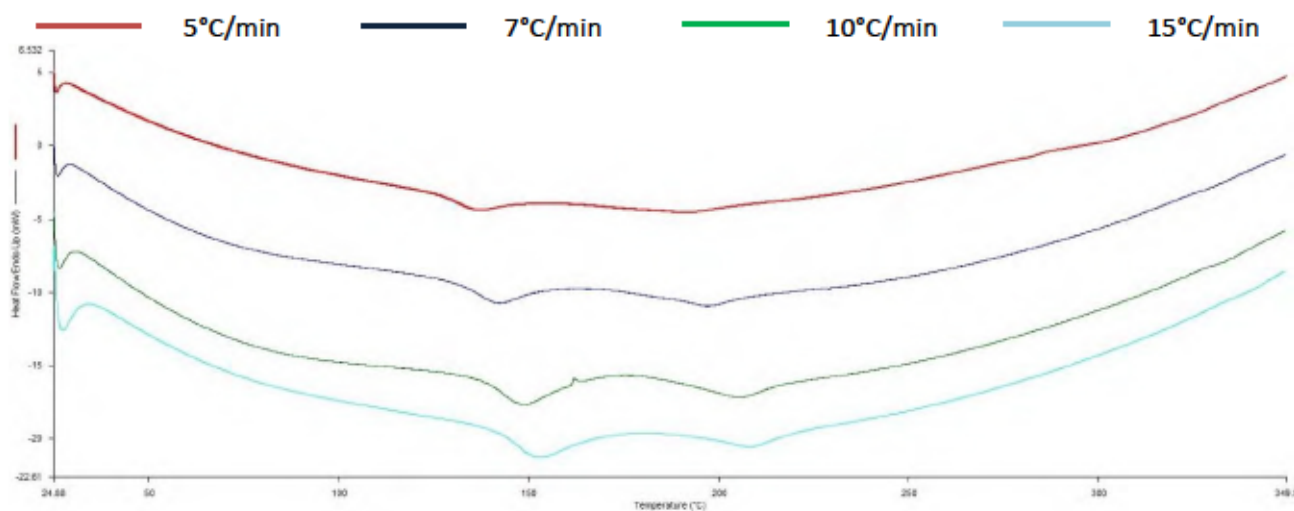


Figura 5. Termogrammi dell'anodo LFP con SOC 50%

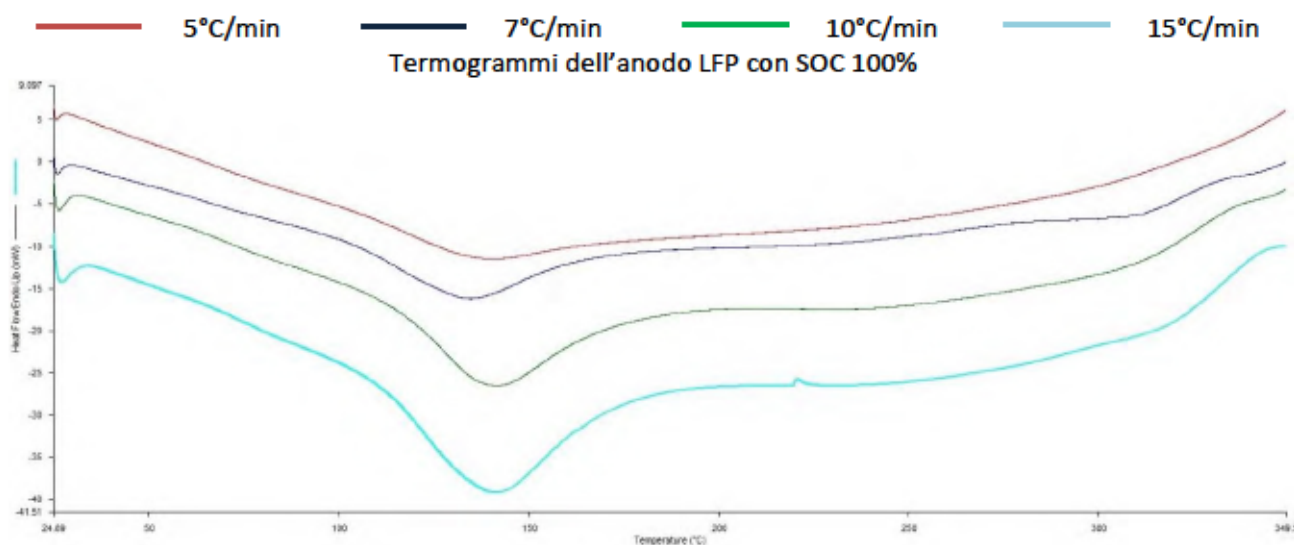


Figura 6. Termogrammi dell'anodo LFP con SOC 100%

Dal confronto fra i termogrammi (Figura 3-Figura 6) è possibile osservare come, per ogni stato di carica, all'aumentare della velocità di riscaldamento si ha uno spostamento degli eventi verso temperature maggiori e un incremento del calore di reazione associato. Ad esempio, nel caso del campione al 30% di carica, è visibile lo shift del picco principale da 152°C (a 5°C/min) a 167°C (a 15°C/min), e della seconda banda in termini di intensità, a più bassa temperatura, nel range compreso fra 137°C -152°C (a 5°C/min) al 145-160°C (a 15°C/min).

A parità di velocità di riscaldamento, come nel caso di Figura 7 (5°C/min), si osserva come il comportamento del materiale anodico vari in funzione dello SOC. In particolare, all'aumentare del SOC il picco a più bassa temperatura risulta essere predominante.

In Figura 8-Figura 11 sono riportati i termogrammi relativi al catodo delle celle a diverso stato di carica, rispettivamente 0-100%.

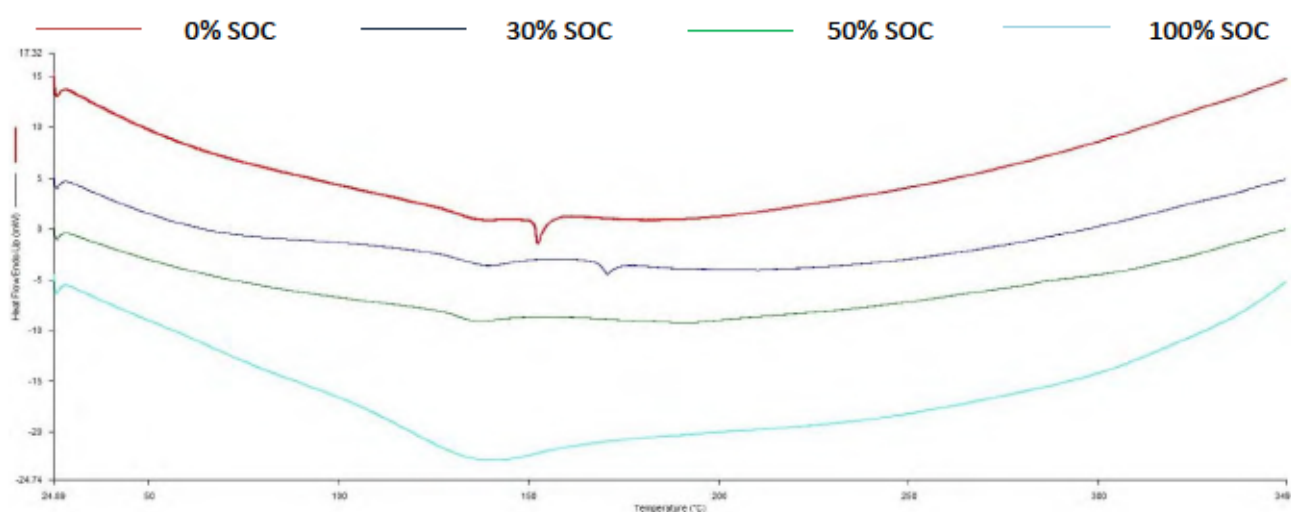


Figura 7. Termogrammi dell'anodo LFP a 5°C/min a diversi SOC

○ Catodo LFP

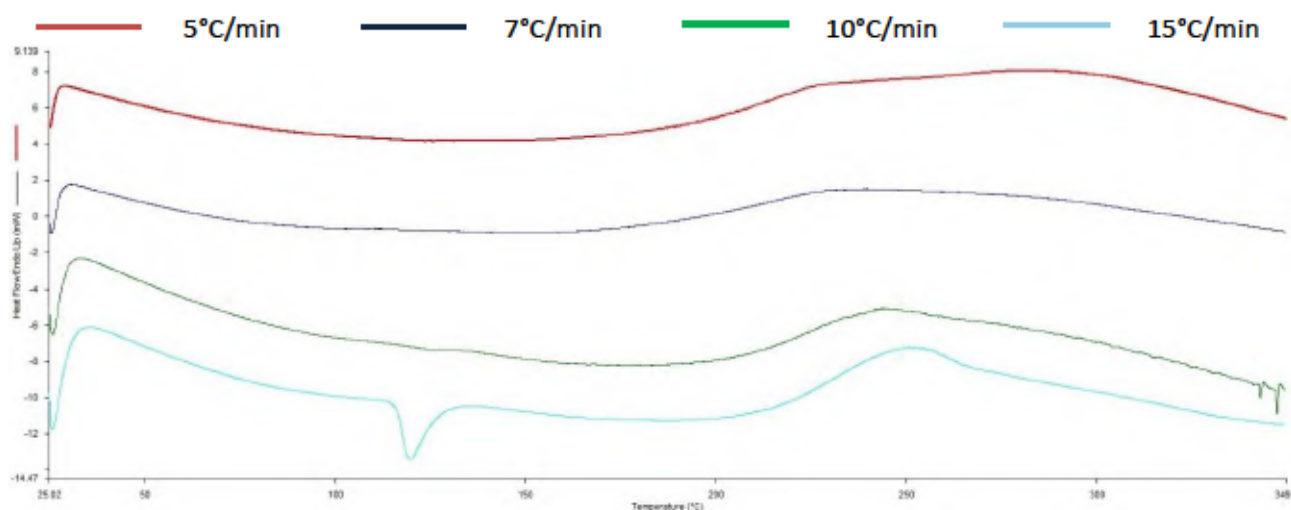


Figura 8. Termogrammi del catodo LFP con SOC 0%

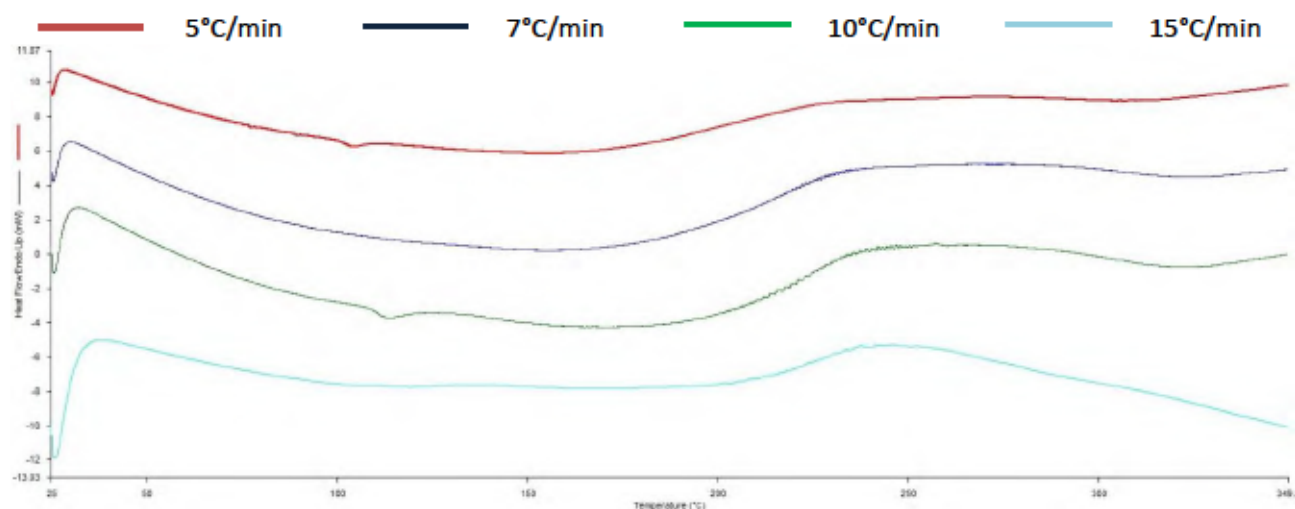


Figura 9. Termogrammi del catodo LFP con SOC 30%

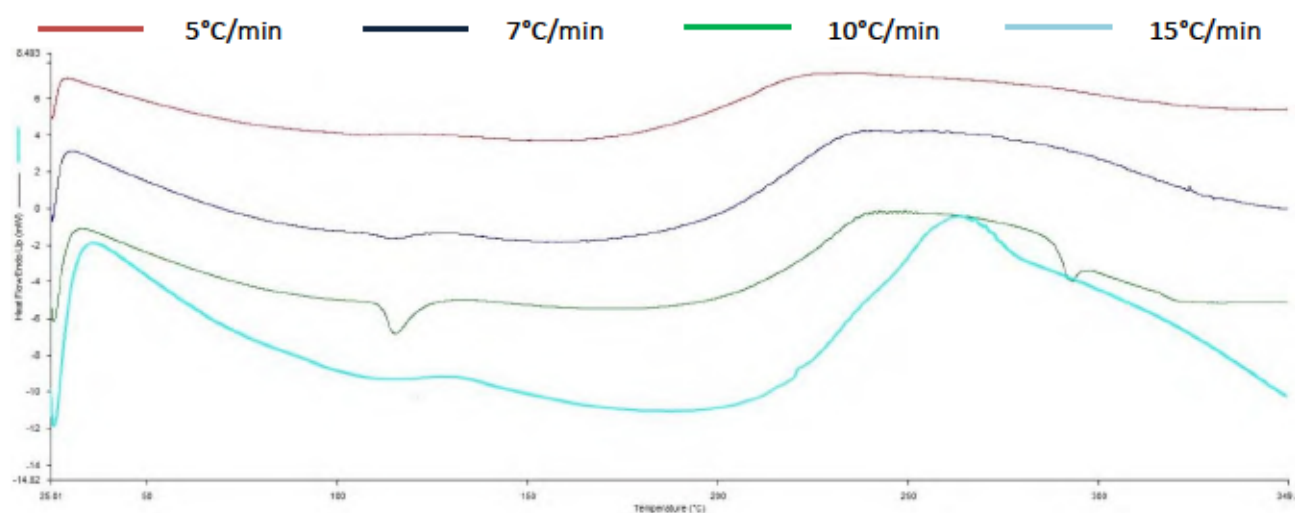


Figura 10. Termogrammi del catodo LFP con SOC 50%

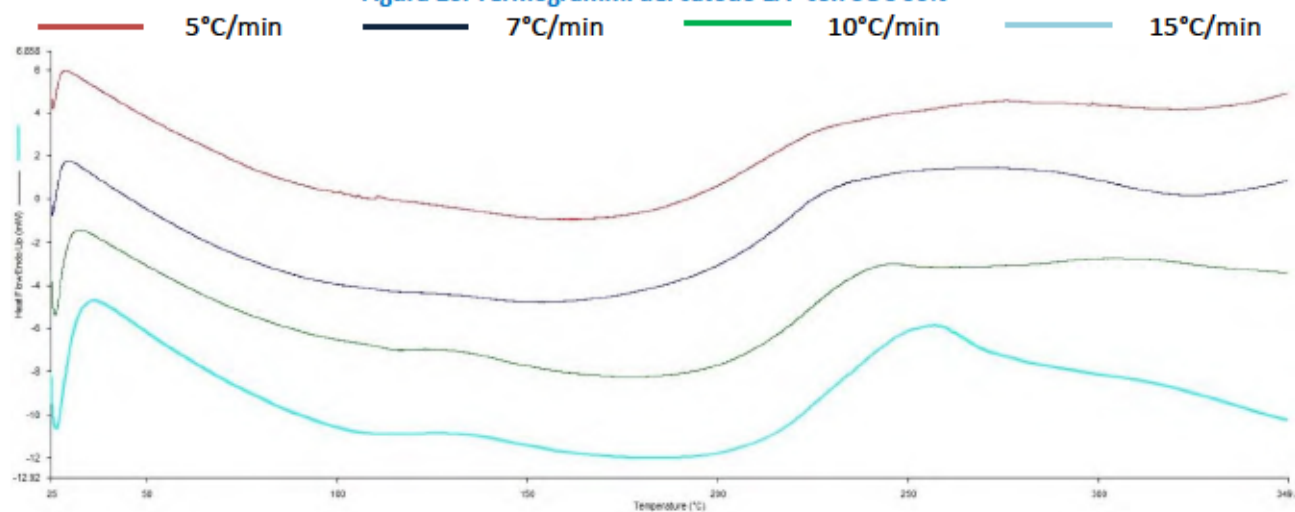


Figura 11. Termogrammi del catodo LFP con SOC 100%

Dal confronto fra i termogrammi è possibile osservare come il catodo presenti profilo univoco a parità di stato di carica. In tutti i casi si osserva una banda slargata tra i 50 e 250°C circa esotermica e solo in alcuni termogrammi si osserva la presenza di un picco riconducibile ad un evento esotermico, nello specifico a 120°C per SOC=0% (15°C/min) e per SOC=30% (10°C/min) e a 115°C per SOC=50% (10°C/min).

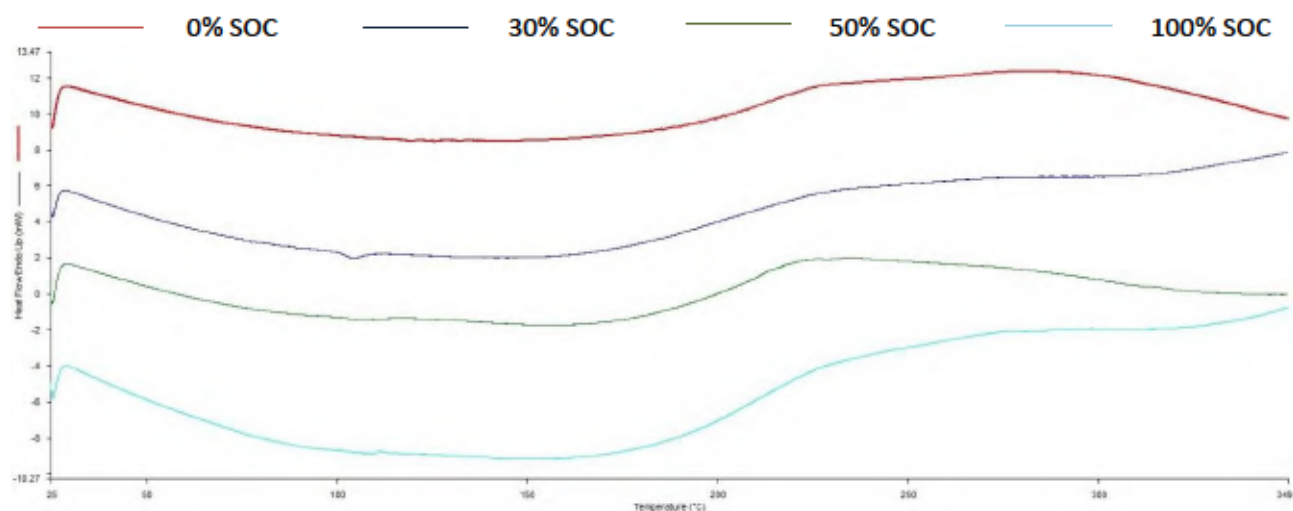


Figura 12. Termogrammi del catodo LFP a 5°C/min a diversi SOC

A parità di velocità di riscaldamento (Figura 12) (5°C/min), si può osservare come il comportamento del materiale catodico non vari in funzione dello SOC.

Nella seguente Tabella 3 sono riportati i valori di picco di temperatura (T in °C) e di calore di reazione (ΔH in J/g) per le diverse reazioni/trasformazioni che si sono riscontrate all'anodo (A) e al catodo (C).

Tabella 3. Temperatura (T) e calore di reazione (ΔH) per l'anodo (A) ed il catodo (C) LFP

SOC (%)	Velocità [°C/min]	T_{A1} [°C]	ΔH_{TA1} [J/g]	T_{A2} [°C]	ΔH_{TA2} [J/g]	T_{C1} [°C]	ΔH_{TC1} [J/g]
0%	5	137	-3,7	152	-3,7	-	-
0%	7	142	-6,1	160	-3,2	-	-
0%	10	144	-4,0	160	-3,3	-	-
0%	15	152	-3,5	167	-3,1	120	-3,4
30%	5	139	-6,6	171	-2,2	104	-1,0
30%	7	144	-7,9	171	-2,3	-	-
30%	10	147	-6,8	172	-2,4	113	-0,8
30%	15	156	-7,4	181	-4,2	-	-
50%	5	136	-7,3	193	-2,1	106	-0,4
50%	7	142	-8,0	197	-4,5	115	-0,6
50%	10	149	-6,5	205	-6,9	115	-2,2
50%	15	153	-8,9	208	-4,0	-	-
100%	5	137	-69,3	-	-	-	-
100%	7	134	-117,5	-	-	-	-
100%	10	141	-89,4	-	-	115	-0,3
100%	15	141	-133,2	-	-	-	-

- LTO

Analogamente per le celle LTO sono riportati i termogrammi, ottenuti a diversa velocità di riscaldamento (5, 7, 10 e 15°C/min), dell'anodo e del catodo delle celle LFP a diverso stato di carica 0, 30, 50 e 100%. I valori della temperatura ed il relativo calore di reazione per le diverse curve sono riportati di seguito in Tabella 4.

○ Anodo LTO

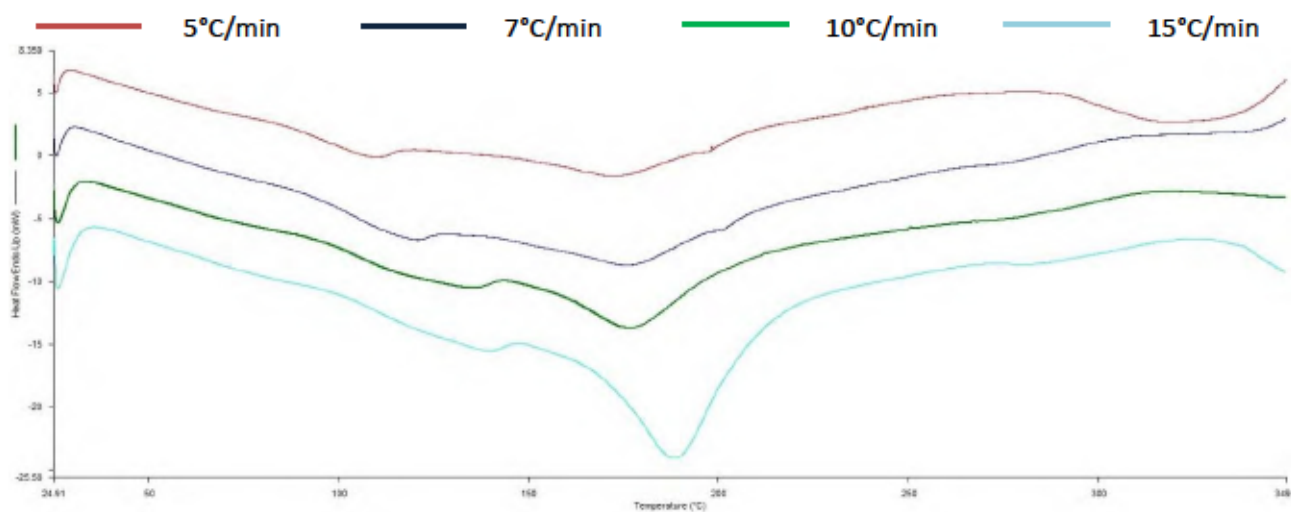


Figura 13. Termogrammi dell'anodo LTO con SOC 0%

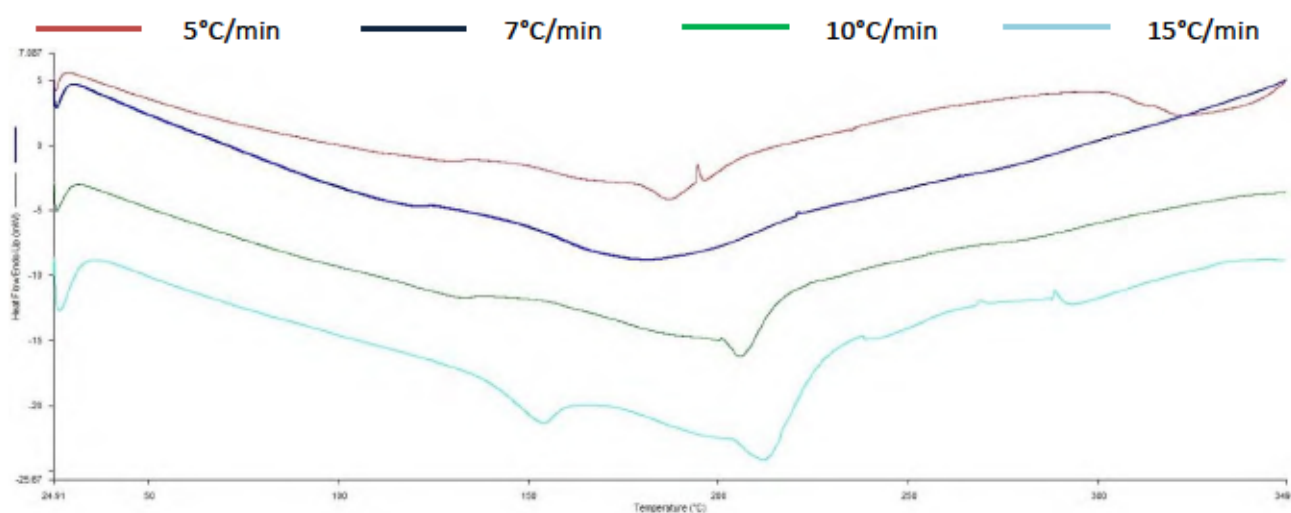


Figura 14. Termogrammi dell'anodo LTO con SOC 30%

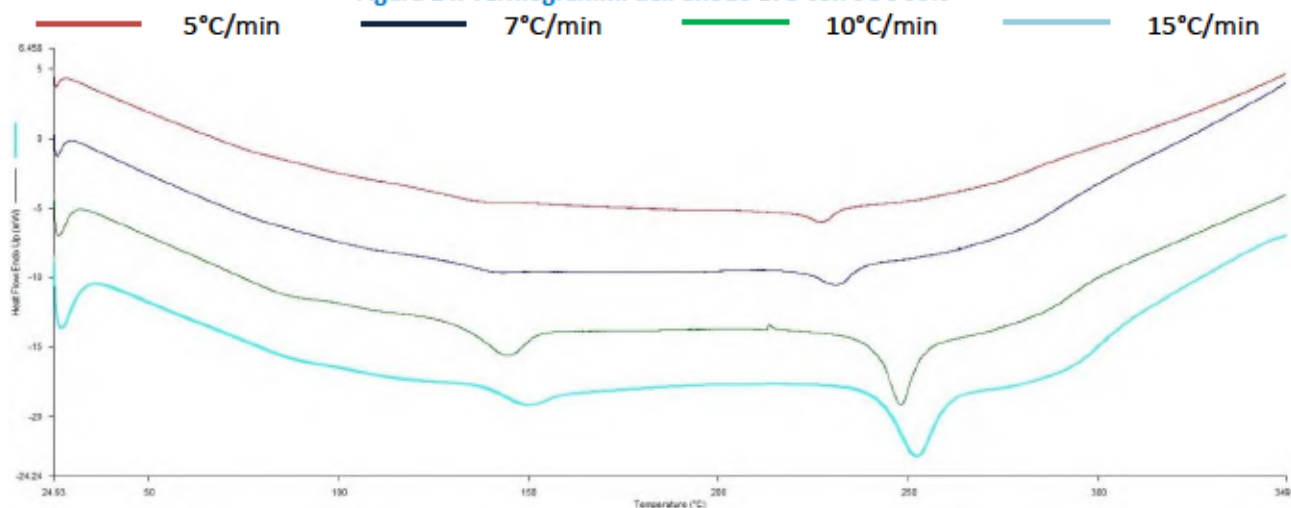


Figura 15. Termogrammi dell'anodo LTO con SOC 50%

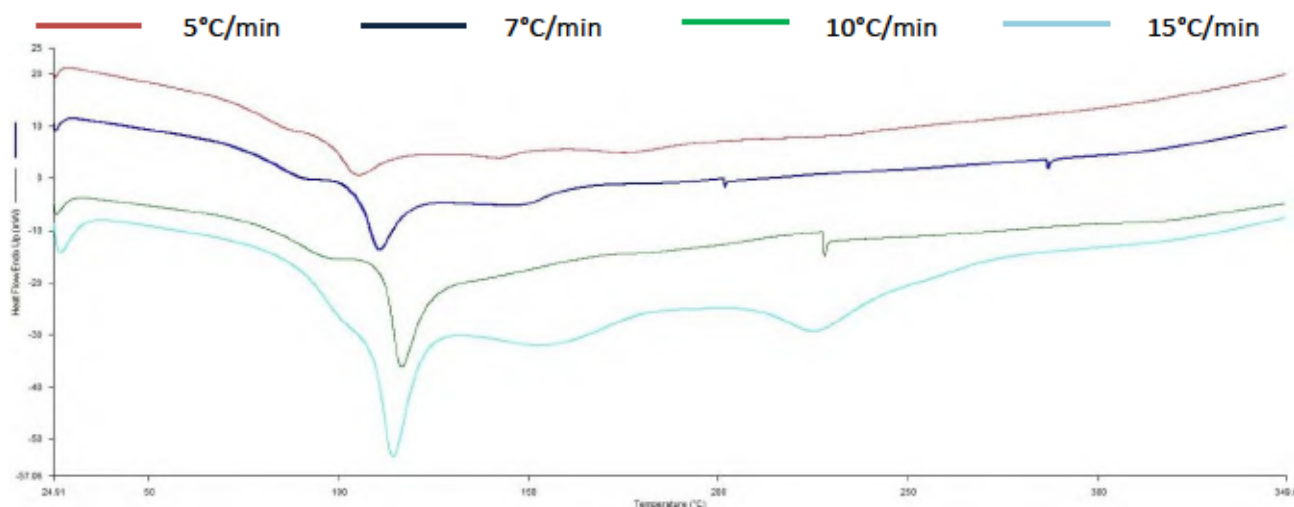


Figura 16. Termogrammi dell'anodo LTO con SOC 100%

Dal confronto emerge un comportamento analogo a quello riscontrato dall'analisi dell'anodo per le celle LFP. In particolare, si osserva uno shift delle temperature di reazione e un aumento del calore di reazione all'aumentare della velocità di riscaldamento, a parità di stato di carica analizzato. Nel caso dei campioni con al 50% di SOC (Figura 15), per esempio, di osserva come all'aumentare della velocità di riscaldamento la prima banda passi da 227°C (5°C/min) a 252°C (15°C/min).

A parità di velocità di riscaldamento (5°C/min) (Figura 17) si può osservare come il comportamento del materiale anodico vari in funzione dello SOC. Infatti, il termogramma relativo allo SOC 100% presenta una reazione fortemente esotermica spostata a basse temperature (105°C).

In Tabella 4 sono riportati i valori di picco di temperatura (T in °C) e di calore di reazione (ΔH in J/g) per le diverse reazioni/trasformazioni che si sono riscontrate sull'anodo (A) delle celle LTO.

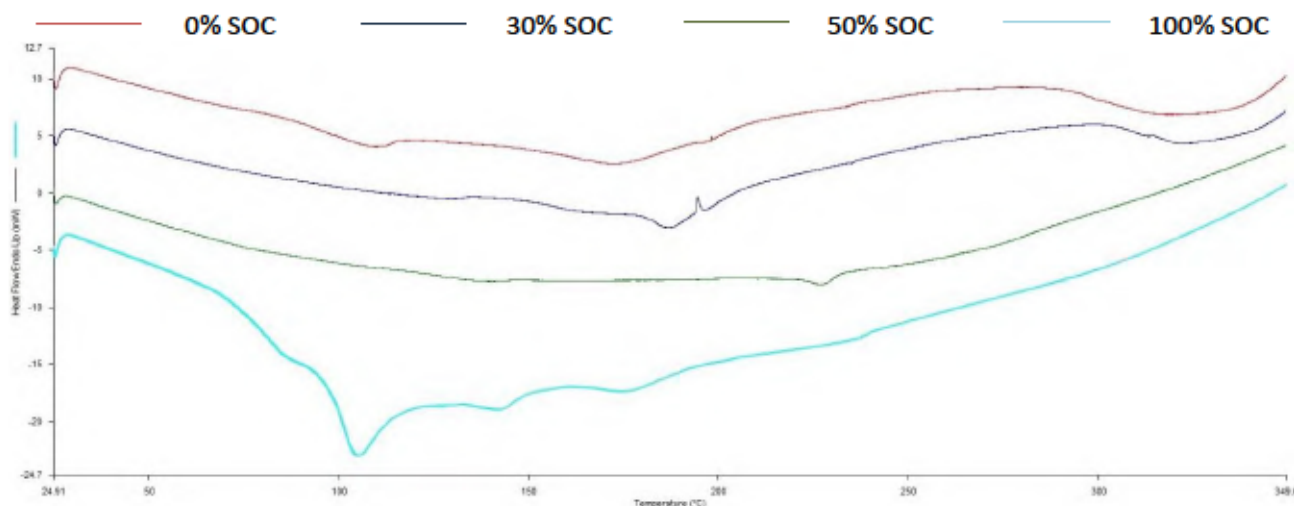


Figura 17. Termogrammi dell'anodo LTO a 5°C/min a diversi SOC

○ Catodo LTO

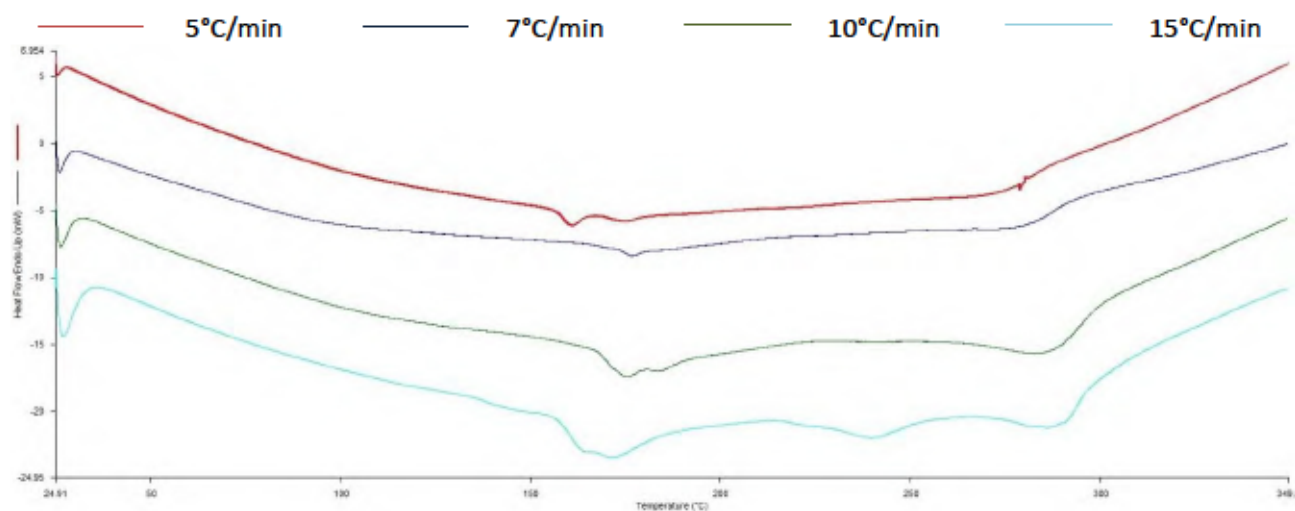


Figura 18. Termogrammi del catodo LTO con SOC 0%

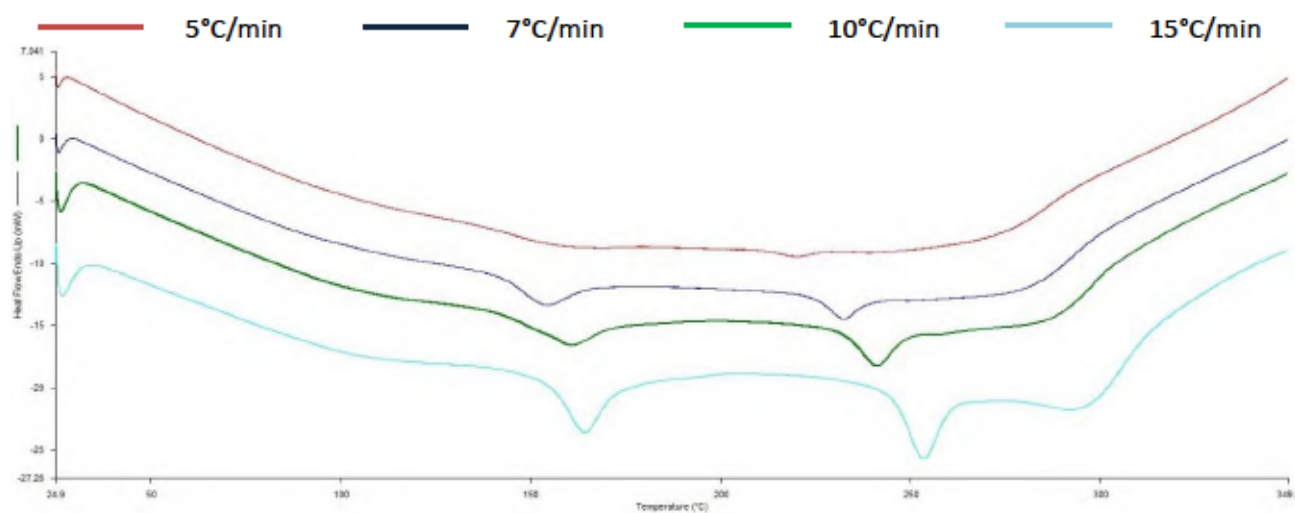


Figura 19. Termogrammi del catodo LTO con SOC 30%

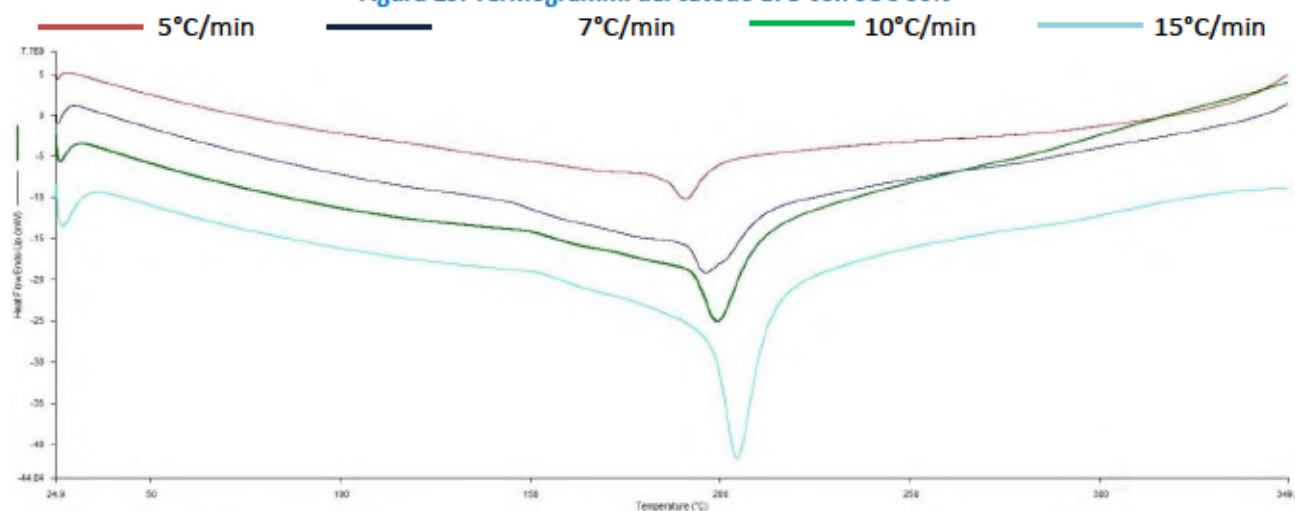


Figura 20. Termogrammi del catodo LTO con SOC 50%

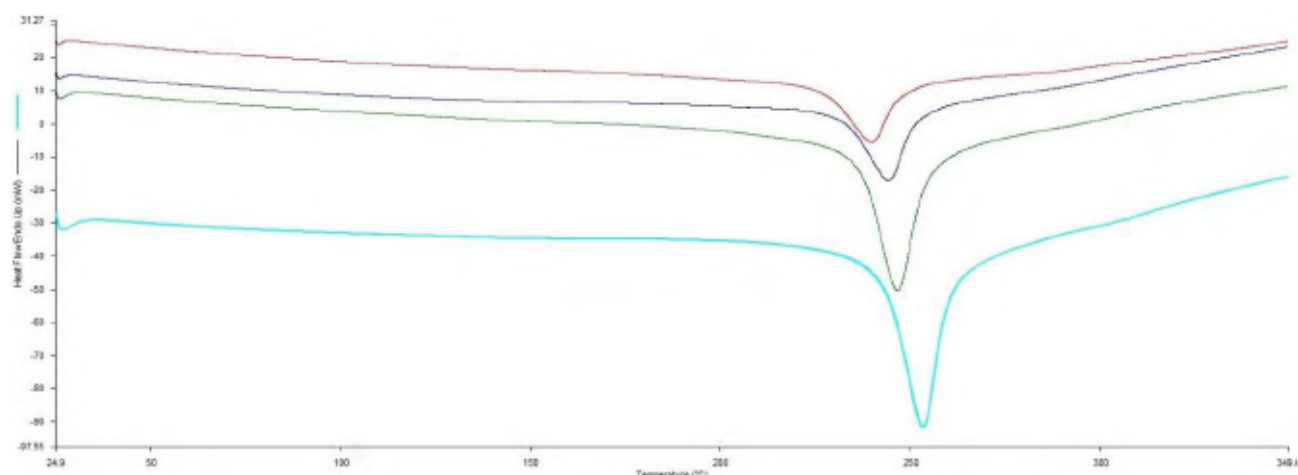


Figura 21. Termogrammi del catodo LTO con SOC 100%

Differente invece è il comportamento del materiale catodico LTO rispetto a quello LFP, analizzato in precedenza. Infatti, per i campioni a basso stato di carica (0%, Figura 18) (30%, Figura 19) in tutti i termogrammi si riscontrano 3 picchi esotermici a partire da circa 150°C fino a circa 320°C. Al contrario per le celle a metà carica (Figura 20) o carica completa (Figura 21) è presente un solo picco esotermico intorno a 200°C e 250°C, rispettivamente.

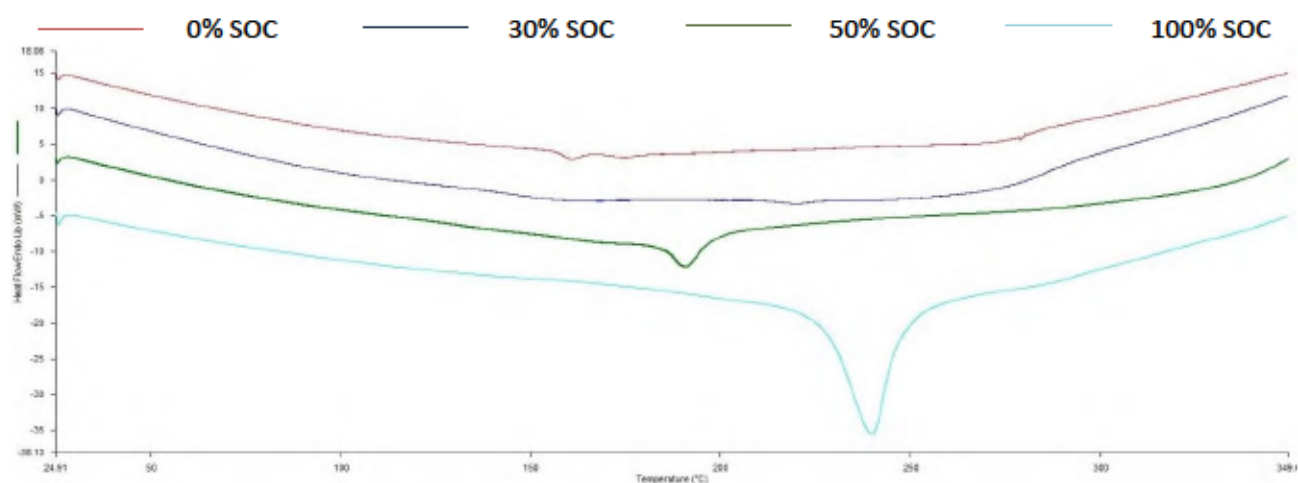


Figura 22. Termogrammi del catodo LTO a 5°C/min a diversi SOC

A parità di velocità di riscaldamento (5°C/min) (Figura 22) si può osservare come il comportamento del materiale catodico vari in funzione dello SOC. Infatti, si osserva uno shift verso temperature maggiori della picco principale e si ha anche un aumento del calore rilasciato dalla reazione esotermica.

In Tabella 4 sono riportati i valori di temperatura di picco (T in °C) e di calore di reazione (ΔH in J/g) per le diverse reazioni/trasformazioni riscontrate per l'anodo (A) e il catodo (C).

Tabella 4. Temperatura (T) e calore di reazione (ΔH) per l'anodo (A) ed il catodo (C) LTO

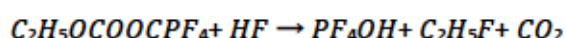
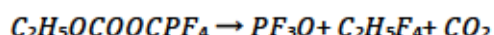
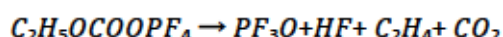
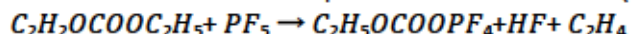
SOC (%)	Velocità [°C/min]	T _{A1} [°C]	ΔH_{TA1} [J/g]	T _{A2} [°C]	ΔH_{TA2} [J/g]	T _{A3} [°C]	ΔH_{TA3} [J/g]	T _{C1} [°C]	ΔH_{TC1} [J/g]	T _{C2} [°C]	ΔH_{TC2} [J/g]
0%	5	108	-5,8	173	-23,4	-	-	161	-4,0	174	-2,1
0%	7	120	-3,0	177	-23,2	-	-	-	-	176	-1,0
0%	10	123	-10,5	177	-38,1	-	-	175	-2,3	184	-0,5
0%	15	138	-3,4	189	-47,8	-	-	163	-0,4	172	-1,4
30%	5	129	-1,5	187	-5,5	-	-	-	-	220	-2,0
30%	7	-	-	182	-61,6	-	-	154	-11,4	233	-6,1
30%	10	131	-1,2	207	-5,6	-	-	160	-12,2	241	-8,9
30%	15	153	-5,5	213	-7,7	-	-	164	-12,6	253	-11,3
50%	5	-	-	227	-7,0	-	-	-	-	191	-24,6
50%	7	142	-2,2	231	-8,2	-	-	-	-	196	-20,7
50%	10	144	-9,5	248	-16,3	-	-	-	-	200	-26,7
50%	15	150	-3,3	252	-13,0	-	-	-	-	204	-49,2
100%	5	105	-26,7	143	-3,6	176	-6,6	-	-	240	-157,6
100%	7	111	-30,6	148	-10,8	202	-0,4	-	-	244	-161,4
100%	10	117	-43,9	-	-	228	-1,0	-	-	247	-204,3
100%	15	114	-32,7	156	-13,5	226	-18,7	-	-	254	-188,6

2.1.3 Discussione

Dalle analisi termiche condotte è emerso come la composizione chimica (LTO o LFP), lo stato di carica (SOC) e la velocità di riscaldamento influenzino le reazioni che prendono luogo e le temperature a cui avvengono. Il materiale anodico, per le celle LFP è costituito di grafite, e le reazioni che vengono osservate sono le reazioni di decomposizione dell'elettrolita. Il sale presente nell'elettrolita (LiPF_6), si decompone secondo la reazione: $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$

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 dell'elettrolita (EC) sono ad esempio le seguenti [18][19][20]:



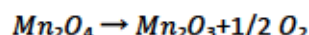
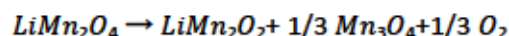
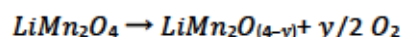
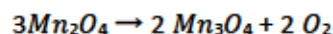
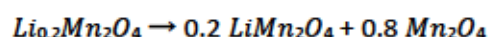
Esse avvengono a temperature superiori a 130°C in un diverso intervallo di temperatura in funzione della quantità di Li presente sull'anodo (SOC) e della composizione dell'elettrolita.

Per il catodo LFP si considera la seguente reazione di decomposizione: $2 \text{LiFePO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 1/2 \text{O}_2$ che è stata riscontrata in un relativamente ampio intervallo di temperatura (190-310 °C in [21][22], alle temperature di solito più elevate nell'intervallo identificato). 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. Inoltre, sul materiale catodico delle celle LFP sono stati osservati solo in alcuni campioni picchi esotermici attribuibili alla reazione di decomposizione dell'elettrolita con il materiale del catodo. Le differenze riscontrate tra i campioni sono probabilmente dovute alla procedura di apertura e campionamento dei componenti della cella che non permette di ottenere un uniforme contenuto di elettrolita su tutti i campioni.

Nel caso delle celle LTO, l'ossido è altamente attivo e, a causa della sua attività catalitica, l'elettrodo può partecipare a molti diversi tipi di reazioni con gli elettroliti e creare problemi di instabilità e sicurezza all'interno della cella. In particolare, il contenuto d'acqua all'interno del sistema è un fattore molto critico

per quanto riguarda la stabilità della cella LTO. Tracce di acqua possono essere presenti sia all'interno degli elettrodi che dell'elettrolita. Quest'acqua può essere dannosa: l'acqua può causare l'idrolisi del sale LiPF_6 presente nell'elettrolita e, successivamente, può decomporre i solventi dell'elettrolita.

Sul catodo delle celle LTO a base di ossido di litio e manganese sono osservate le reazioni di decomposizione del materiale catodico e formazione di ossigeno e successiva ossidazione dell'elettrolita. Per questa tipologia di catodi (LiMn_2O_4), 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 [23].

Nei risultati presentati le temperature a cui si osservano tali picchi esotermici non vanno al di là di 255°C. Le differenze riscontrate tra i termogrammi del catodo a diverso SOC sono probabilmente dovute alla presenza del film di passivazione sul catodo che è stato riscontrato, alla stregua del SEI sull'anodo di grafite, per diversi sistemi catodici in presenza di elettroliti non acquosi, inclusi LCO, LNO, LMO e LNMO. Questo strato si forma durante i cicli di carica e scarica o durante la conservazione della cella ad un alto SOC. La composizione e la stabilità dello strato di passivazione dipendono dal tipo di elettrolita e dal materiale dell'elettrodo.

2.1.4 Cinetica di reazione

I dati ottenuti dalle misure DSC sui diversi campioni possono essere elaborati per ottenere informazioni sulle cinetiche delle reazioni osservate.

A titolo di esempio in questo paragrafo si riportano i risultati dell'analisi condotta sull'anodo delle celle LNCA a partire dai risultati DSC riportati nel report della scorsa annualità [24]. In particolare, si fa riferimento alla reazione di decomposizione SEI (osservata nell'intervallo 90-120 °C), che è il primo passaggio che porta ad un processo di autoriscaldamento e allo sviluppo di calore.

Tabella 5: Temperature di picco della reazione di decomposizione SEI per celle a diverso stato di carica

dT/dt, °C/min	30% SOC	50%SOC	100 %SOC
	SEI decomposition	SEI decomposition	SEI decomposition
5	104.4 °C	108.9 °C	92.2 °C
7	115.7 °C	113.9 °C	113.3 °C
10	120.3 °C	110.1 °C	107.4 °C
15	125.5 °C	112.5 °C	130.4 °C

Standard uncertainty $u(T) = \pm 0.1 \text{ K}$.

Per valutare il fattore pre-esponenziale (A) e l'energia di attivazione (Ea) delle reazioni esotermiche quando il meccanismo è sconosciuto spesso si fa ricorso ai metodi di isoconversione non isoterma descritti da Kissinger (1956) e Ozawa (1970). Questi metodi si basano sull'assunto di base che la velocità di reazione a una data conversione è solo funzione della temperatura.

Le equazioni possono essere derivate dall'integrazione dell'equazione cinetica di base tenendo conto che le prove vengono eseguite in modo non isoterma, durante il quale i campioni vengono riscaldati a velocità di riscaldamento costante: $\beta = dT / dt$.

I risultati delle prove DSC effettuate variando le velocità di riscaldamento, sono stati elaborati secondo l'equazione di Kissinger che può essere scritta come segue:

dove β_i è la velocità di riscaldamento, $T_{p,i}$ è la temperature di picco, e con u si indicano i diversi valori di velocità di riscaldamento. Dal diagramma utilizzando il metodo dei minimi quadrati è possibile definire la retta che meglio approssima i dati sperimentali. Il coefficiente angolare della retta è l'energia di attivazione $E_{a,x}$, mentre il fattore pre-esponenziale A_x si ottiene dall'intercetta della retta.

Nel metodo di Ozawa il diagramma è una linea retta, la cui pendenza è:

mentre il fattore pre-esponenziale A_x si ottiene dall'intercetta della retta.

La Tabella 6 riporta i parametri cinetici calcolati con i metodi di Kissinger e Ozawa.

Tabella 6. Parametri cinetici calcolati con i metodi di Kissinger e Ozawa per la reazione di decomposizione del SEI di una cella LNCA

LNCA cella	Reazione	A_x, s^{-1}	A_x, s^{-1}	$E_a, kJ mol^{-1}$	$E_a, kJ mol^{-1}$	R^2	R^2
		Kissinger	Ozawa	Kissinger	Ozawa	Kissinger	Ozawa
30% SOC	SEI decomposition	2.1388×10^3	2.3744×10^9	56.50	137.78	0.91	0.93
100%SOC	SEI decomposition	2.9447	3.6953×10^5	27.93	75.07	0.87	0.91

Confrontando i dati ottenuti con entrambi i metodi, si riscontra che il metodo di Ozawa fornisce valori con un coefficiente di correlazione più elevato. Inoltre, l'energia di attivazione ed i valori del fattore pre-esponenziale del metodo di Ozawa concordano bene con quelli presenti in letteratura.

2.2 Test di abuso termico su celle Li-ione

Per studiare il comportamento delle celle Li-ione quando sono sottoposte ad abuso termico, nella precedente annualità è stato realizzato un impianto in grado di applicare un riscaldamento controllato alle celle, in atmosfera controllata, e che permette di monitorare in tempo reale sia le temperature raggiunte sulla superficie della cella, sia la composizione dei gas emessi, tramite la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) [24].

Nel seguito, dopo una descrizione dell'impianto, sono riportati i risultati dei test preliminari condotti per valutare le condizioni operative ottimali in cui condurre le prove di abuso termico e quindi i risultati di tali test condotti su una cella LNCA (SOC=50%) .

2.2.1 Descrizione impianto

Un'immagine dell'impianto per i test di abuso termico su celle Li-ione è riportata in Figura 23

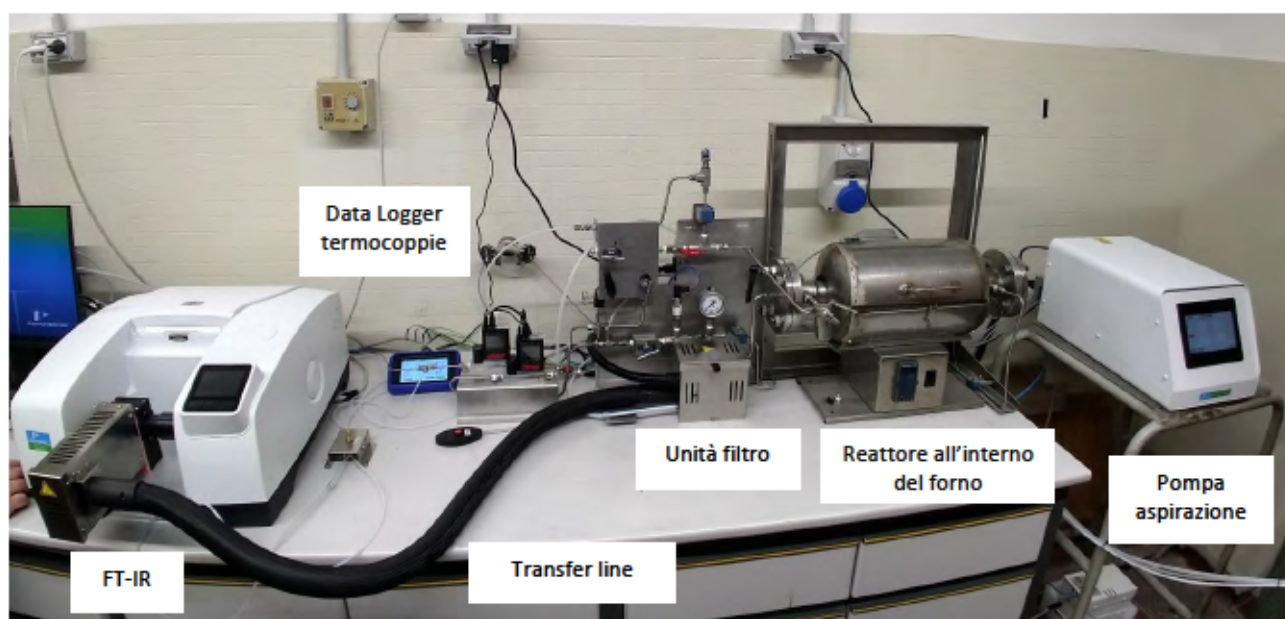


Figura 23. Impianto per test di abuso termico su celle

Essendo i componenti della soluzione elettrolitica infiammabili, le reazioni che prendono parte all'abuso termico sono altamente esotermiche. Per questo motivo è stata costruito un reattore in acciaio inox a tenuta di pressione e collegata ad una valvola di sicurezza, per lo sfiato in caso di pressioni superiori ai 9 bar.

Il reattore tubolare in acciaio 316L è dotato di flange alle estremità per l'inserimento dei gas e delle termocoppie e contiene un supporto estraibile per le celle dove possono essere alloggiare fino a 3 batterie 18650 in configurazione a triangolo. Il reattore esso è collocato al centro del forno cilindrico (900W) dotato di un controllore PID, per il controllo della temperatura e velocità di riscaldamento. Il reattore è stato progettato per resistere fino ad un massimo di 10 bar e 250°C. L'ingresso del reattore è collegato con una linea di adduzione dei gas, attraverso controllori di portata massica per poter regolare e modificare la composizione dell'atmosfera all'interno del reattore. Inoltre, sono predisposte 4 termocoppie che possono essere utilizzate per la misura della temperatura della superficie delle celle e per quella dei gas all'interno del reattore; un data logger permette l'acquisizione in continuo dei dati di temperatura, pressione e portata dei gas.

I gas in uscita dal reattore, attraverso un'unità filtro collegata ad una transfer line, giungono alla cella FT-IR per gas. Lo FT-IR utilizzato è uno Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer della PerkinElmer con rivelatore MCT (Cadmium Mercurium Telluride) raffreddato con azoto liquido per avere una migliore sensibilità rispetto al detector classico MIR TGS (Deuterated Triglycine Sulfate).

La cella dei gas è in acciaio e ha un cammino ottico di 2 metri. Alle pareti interne della cella sono fissati, per garantire un allineamento permanente e fisso, degli specchi placcati in oro e protetti da un rivestimento che li protegge da gas acidi. Una coppia di specchi piani contrapposti e disposti diagonalmente su supporti regolabili, posti all'esterno della cella, permette di dirigere il raggio infrarosso dall'esterno verso l'interno e di nuovo verso l'esterno. All'interno della cella viene fatto passare una radiazione infrarossa, in modo da ottenere lo spettro infrarosso del gas presente. I gas in uscita dalla cella vengono poi aspirati tramite una pompa che controlla la portata inviata alla cella dello FT-IR e allo scarico sotto cappa. Tramite il software Time Base è inoltre possibile acquisire gli spettri FT-IR in continuo al fine di ottenere la composizione dei gas durante tutta la prova.

2.2.2 Materiali e metodi

- Materiali

Per lo studio sono state impiegate le celle cilindriche agli ioni di litio 18650 di Panasonic, NCR18650. La figura 20 mostra una cella e le relative specifiche tecniche, secondo la scheda di sicurezza (SDS) [25]. L'anodo della cella è costituito da un collettore in rame ricoperto di grafite, il catodo è composto da un collettore in alluminio ricoperto di un ossido di litio-cobalto-nichel-alluminio (LiCoNiAlO₂) (LNCA), mentre il separatore è realizzato in poliolefine: polietilene e polipropilene. Gli elettrodi sono immersi in una soluzione elettrolitica composta da etilene carbonato (C₂H₄O₃), dietil carbonato (C₂H₅O₃) e dimetil carbonato (C₂H₆O₃) come solventi e l'esafuorofosfato di litio (LiPF₆) come sale.

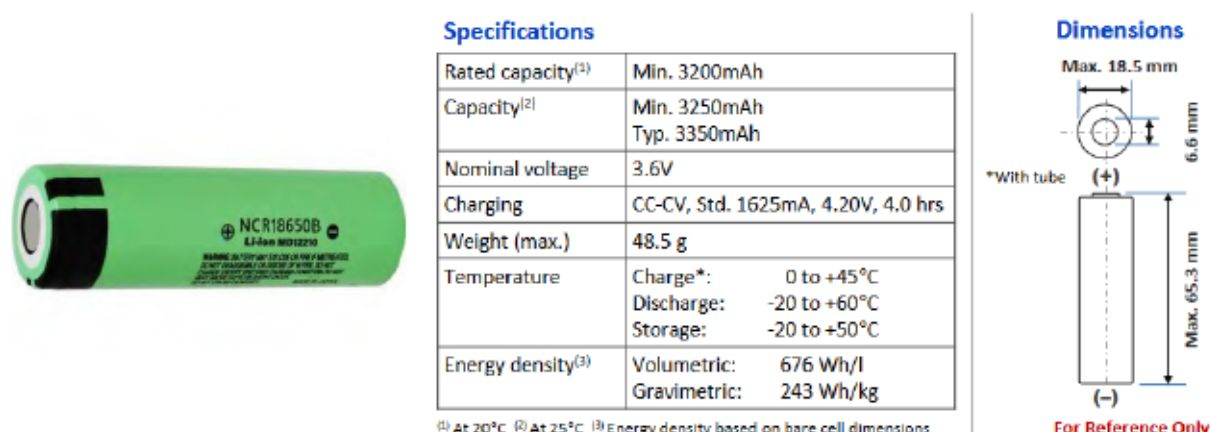


Figura 24. Cella NCR 18650 (sinistra) con relative caratteristiche specifiche (SDS) [25]

Le celle, prima di essere testate, sono state sottoposte a 5 cicli standard di carica-scarica per la formazione del SEI, le celle poi sono state caricate utilizzando un alimentatore serie PS 8000 2U di Elektro-Automatikk (EA). Per ottenere celle allo stato di carica (SOC) del 50%, 6 celle collegate in parallelo sono state caricate a corrente costante (CC) imponendo una tensione limite di 3,35V.

- Prove preliminari

Prove preliminari sono state condotte al fine di valutare l'effetto e determinare il valore ottimale dei principali parametri operativi, quali: portata dei gas in ingresso al reattore, programmata di temperatura del forno, portata dei gas alla cella FT-IR, temperatura dell'unità filtro e della transfer line, parametri per l'acquisizione degli spettri FT-IR.

Il primo parametro analizzato è stata la portata dei gas in ingresso al reattore. Il gas impiegato per le prime sperimentazioni è l'azoto. Esperimenti sono stati condotti al variare della portata dei gas come segue: 0.5 NL/min (spettro rosso), 1 NL/min (spettro blu) e 5 NL/min (spettro verde) (Figura 25).

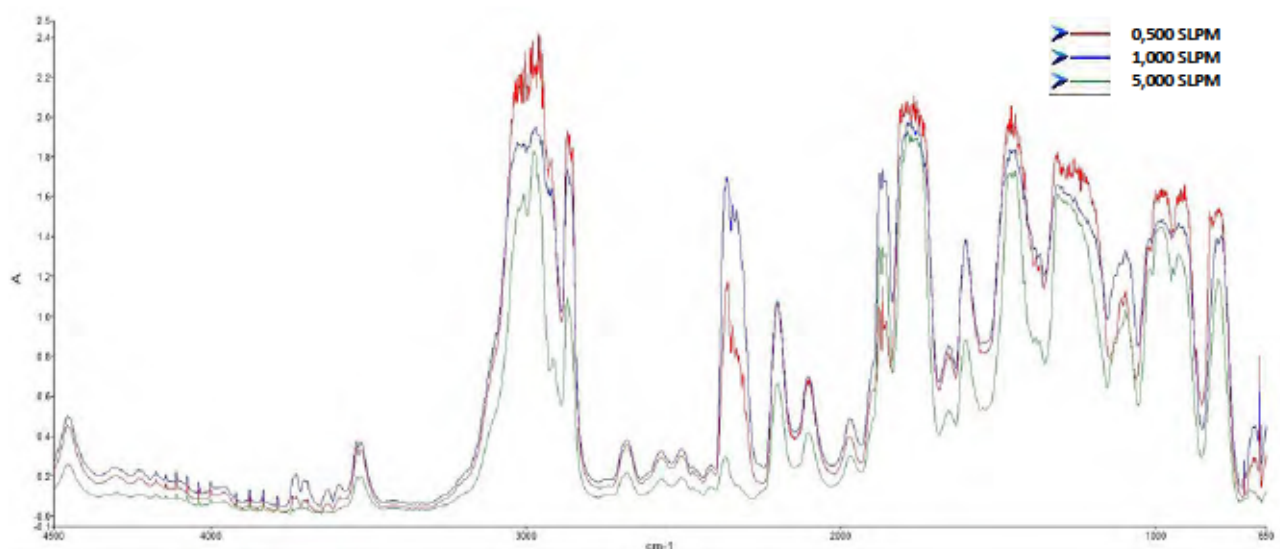


Figura 25. Spettri, a parità di temperatura, con diverse portate del gas in ingresso al reattore

In Figura 25 sono riportati gli spettri ottenuti con le diverse portate a parità di temperature registrate dalle termocoppie sulla superficie della cella. Si osserva che le assorbanze dei gas emessi non presentano differenze significative fra le diverse portate. Si è per tanto deciso di operare a 5 NL/min per permettere un più veloce ricambio dei gas all'interno della camera del reattore.

Per quanto riguarda la programmata di temperatura del forno, la temperatura massima è stata impostata a 240°C, mentre la velocità di riscaldamento è stata fatta variare tra 2 e 10°C/min. Prove preliminari condotte con una massima temperatura del forno di 200°C non hanno portato a condizioni di temperatura nella cella da innescare il thermal runaway.

L'unità filtro è mantenuta a una temperatura tale da non causare la condensazione dei vapori in uscita dal reattore. Allo stesso tempo non deve neppure portare alla degradazione di tali prodotti. Per questi motivi è stata scelta una temperatura di 180°C, stessa temperatura a cui è mantenuta la transfer line e la cella dei gas.

Ulteriori prove sono state condotte per valutare l'effetto della portata dei gas in ingresso alla cella dei gas sullo spettro. Lo studio è stato condotto con un flusso di gas a concentrazione fissata di CO₂ in azoto variando la portata totale come segue: 500, 450, 400, 300, 200, 100 e 50 NmL/min (Figura 26).

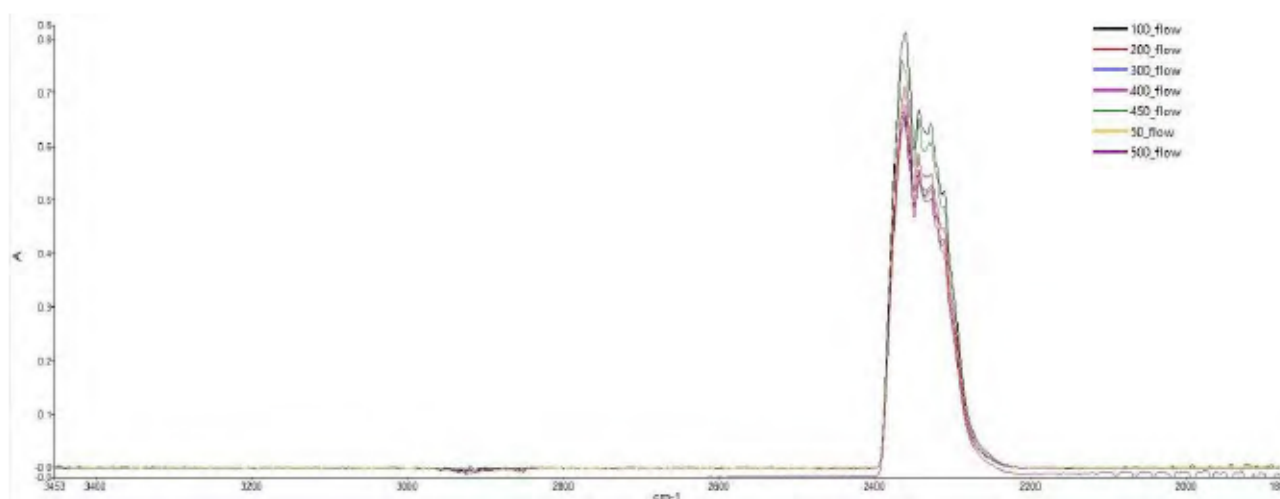


Figura 26. Spettri standard CO₂ in azoto a diversa portata del gas (ml/min)

Dalla sovrapposizione degli spettri è possibile notare che al variare della portata dei gas in entrata alla cella non si hanno significative differenze nella risposta spettrale, in termini di assorbanza (A). Si è scelto di lavorare con basse portate al fine di evitare la saturazione del detector e per permettere, anche in questo caso, un ricambio dei gas nella cella abbastanza veloce.

Infine, gli spettri FT-IR sono stati acquisiti in modalità continua, tramite software Time Base. Lo strumento utilizzato (Spectrum 3 MIR/NIR/FIR Spectrometer, PerkinElmer) presenta un rivelatore MCT (Cadmium Mercurium Telluride) raffreddato con azoto liquido. Essendo il rivelatore molto sensibile si sono impostate 8 scansioni con risoluzione di 4 cm⁻¹. Risoluzioni maggiori avrebbero comportato tempi di acquisizione molto maggiori e a fronte di uno spettro più definito si sarebbero perse le informazioni temporali.

In linea generale le analisi sono state condotte applicando i parametri riportati in Tabella 7.

Tabella 7. Parametri operativi della transfer line e FT-IR

Parametro	Condizione	Intervallo di lavoro
Temperatura unità filtro	180°C	50-200°C
Temperatura transfer line	180°C	50-200°C
Portata dei gas alla cella	150 NmL/min	10-500 NmL/min
Temperatura della cella dei gas	180°C	50-200°C
Detector	MCT	-
Range scansione	4500 – 650 cm ⁻¹	-
Numero di accumuli	8 scansioni	-
Risoluzione	4 cm ⁻¹	0.5; 1; 2; 4; 8; 16; 32 o 64 cm ⁻¹
Modalità raccolta dati	Continuo	Continuo o ad intervallo temporale

2.2.3 Calibrazione dei principali gas

Per poter ottenere una analisi quantitativa si è proceduto analizzando i principali gas e effettuando la calibrazione con gas standard di CO, CO₂ e CH₄ in azoto a diverse percentuali. Per ciascun gas è stata individuata una banda caratteristica, relativamente intensa e definita, per la creazione di un modello quantitativo con PerkinElmer Spectrum Quant.

Tabella 8. Gas standard con relative % vol e bande caratteristiche

Gas standard	I% vol in N ₂	Bande (cm ⁻¹)
CO	1,8% - 9%	2176; 2114
CO ₂	0,1% - 0,45%	2363; 2344
CH ₄	0,05% - 0,25%	3016

Il monossido di carbonio, CO, è uno dei principali prodotti emessi dalla cella durante un abuso termico. L'analisi dello standard è stata effettuata a diverse percentuali di CO in azoto, nel range 1.8-9% vol. Gli spettri FT-IR ottenuti in queste condizioni mostrano un andamento lineare nella risposta: all'aumentare della concentrazione percentuale di CO è associato un valore maggiore di assorbanza (A) (Figura 27). Nel caso della CO la retta di calibrazione è stata ottenuta considerando l'altezza del picco a 2115cm⁻¹ (Figura 28).

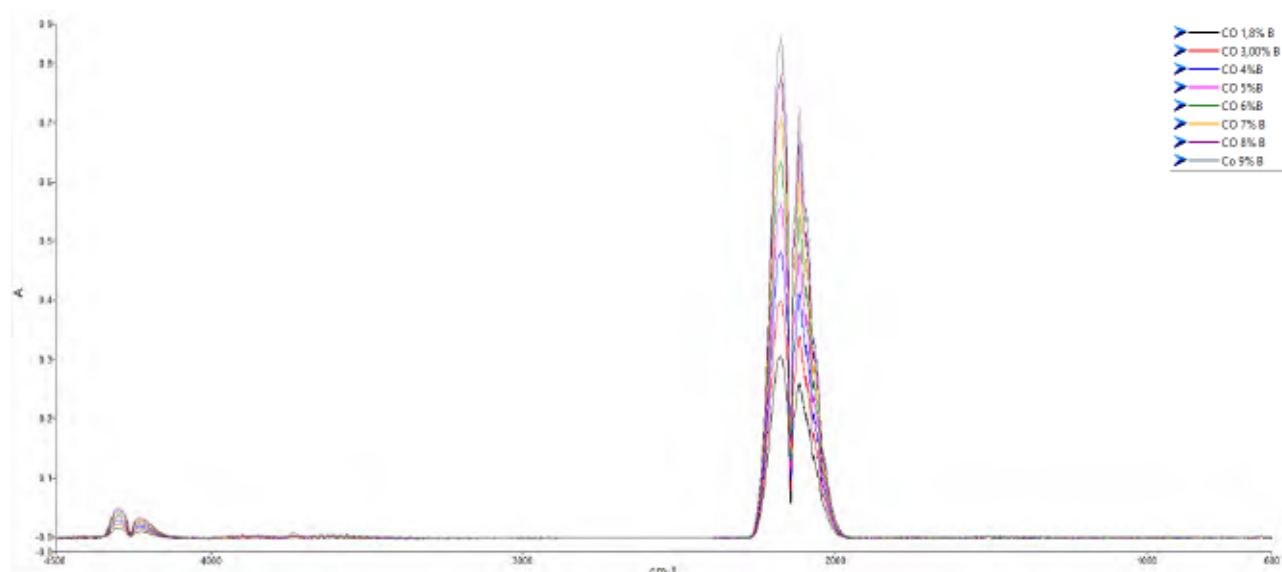


Figura 27. Spettri FT-IR di miscela CO₂ /N₂ a diverse concentrazioni

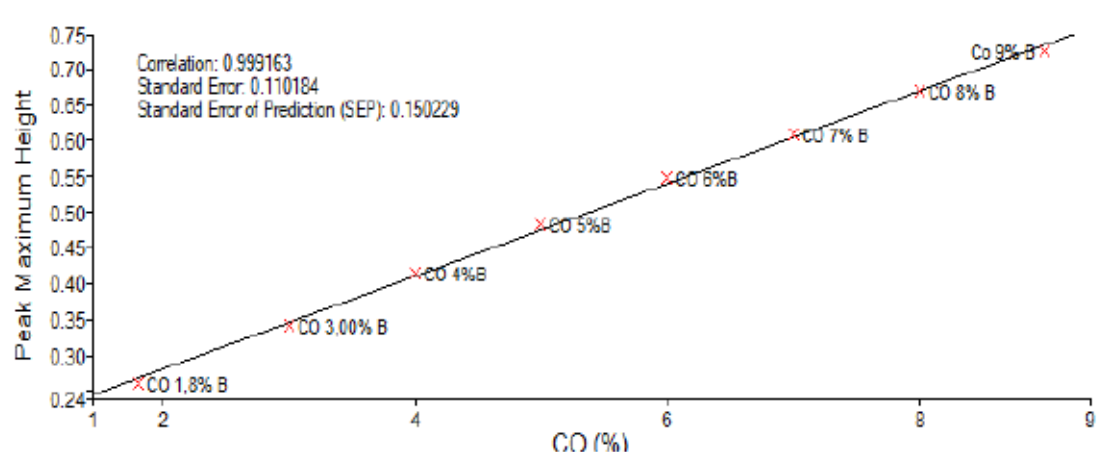


Figura 28. Retta di calibrazione di CO (1.8-9% vol)

Un altro gas prodotto principale del thermal runaway delle celle è l'anidride carbonica, CO₂. L'analisi dello standard è stata effettuata a diverse percentuali di CO₂ in azoto, nel range 0.1-0.45% vol (Figura 29). Dalla sovrapposizione degli spettri è possibile osservare come per percentuali maggiori a 0.30% vol (linea verde) si perde la linearità nella risposta. Nel caso della CO₂ la retta di calibrazione è stata ottenuta considerando l'altezza del picco a 2361cm⁻¹ (Figura 30). Come già visibile dagli spettri FT-IR, la risposta, in termini di altezza del picco, perde di linearità per valori di concentrazione maggiori o uguali a 0.30%. Per questo motivo tali punti sono stati esclusi dalla calibrazione i punti superiori (Figura 31), ottenendo un miglioramento della linearità, come appare dal coefficiente di correlazione (R^2) che passa da 0.6564 a 0.9915.

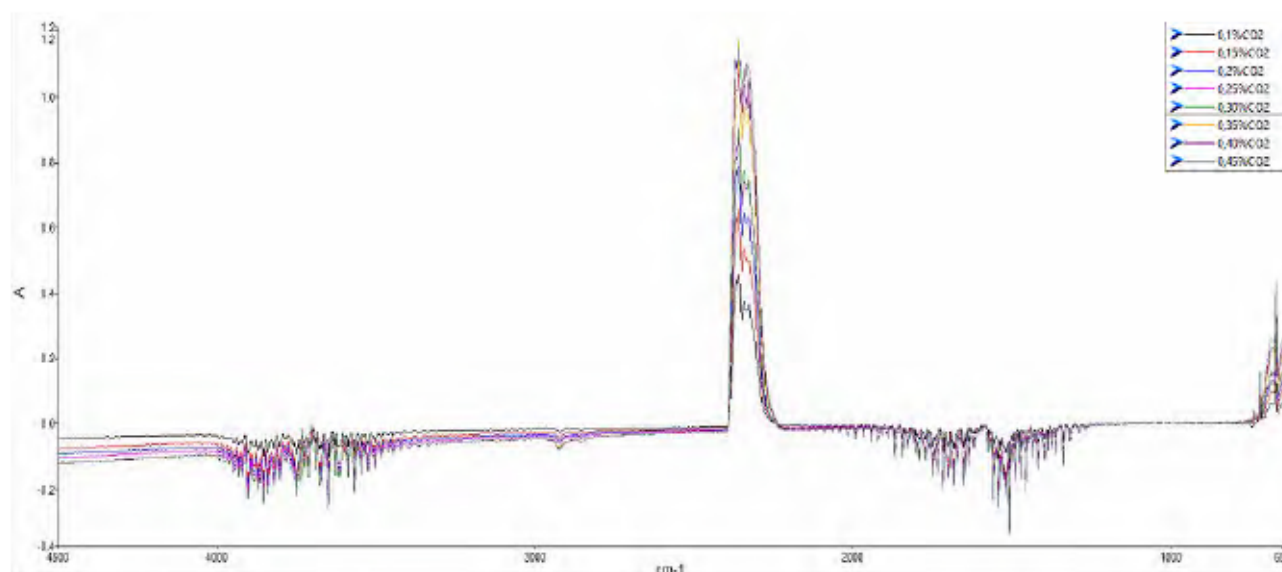


Figura 29. Spettri FT-IR di miscele CO₂ /N₂ a diverse concentrazioni

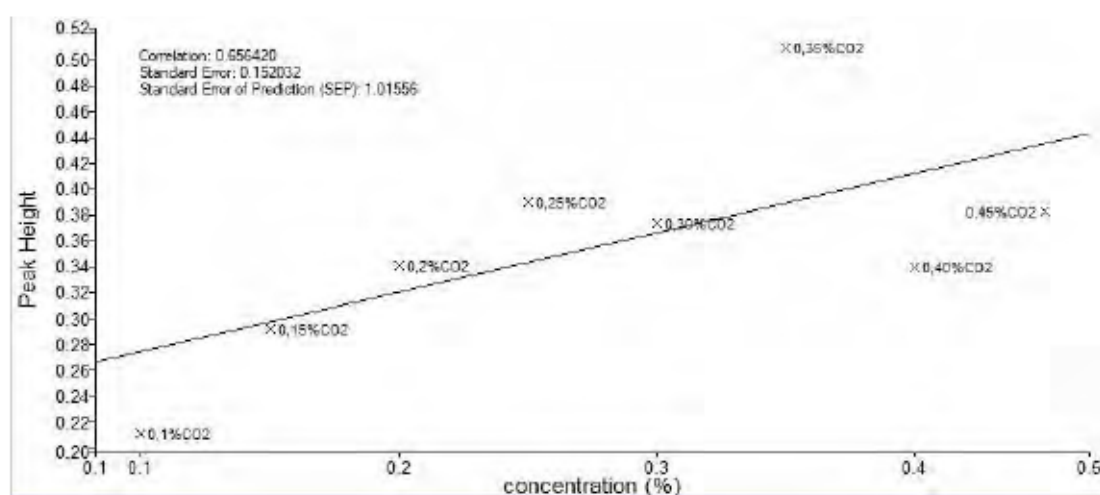


Figura 30. Retta di calibrazione di CO₂ (0.1-0.45 %vol)

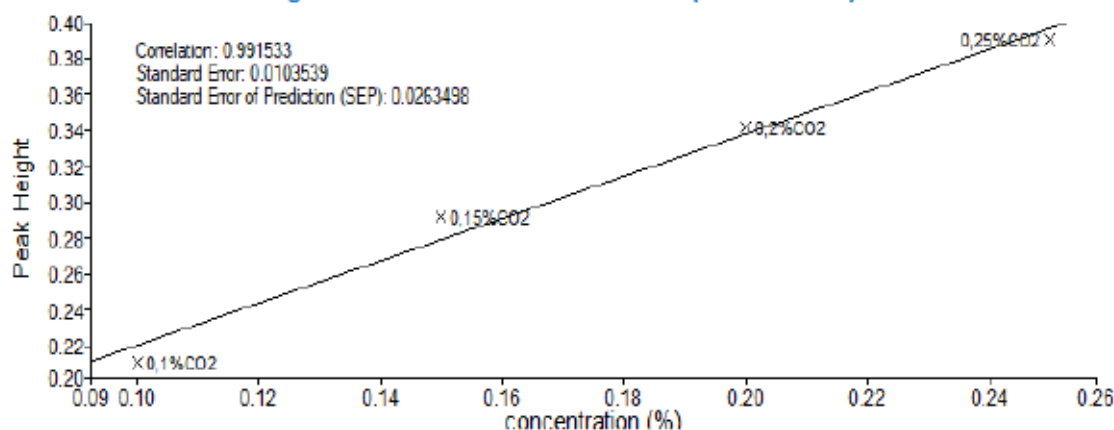


Figura 31. Retta di calibrazione di CO₂ (0.1-0.25%)

Un altro prodotto gassoso ottenuto dall'abuso termico delle celle agli ioni di litio è il metano, CH₄. L'analisi dello standard è stata effettuata a diverse percentuali di CH₄ in azoto nel range 0.05-1% vol. Dalla

sovrapposizione degli spettri emerge una buona linearità in termini di correlazione fra la % di metano e l'assorbanza registrata (Figura 32).

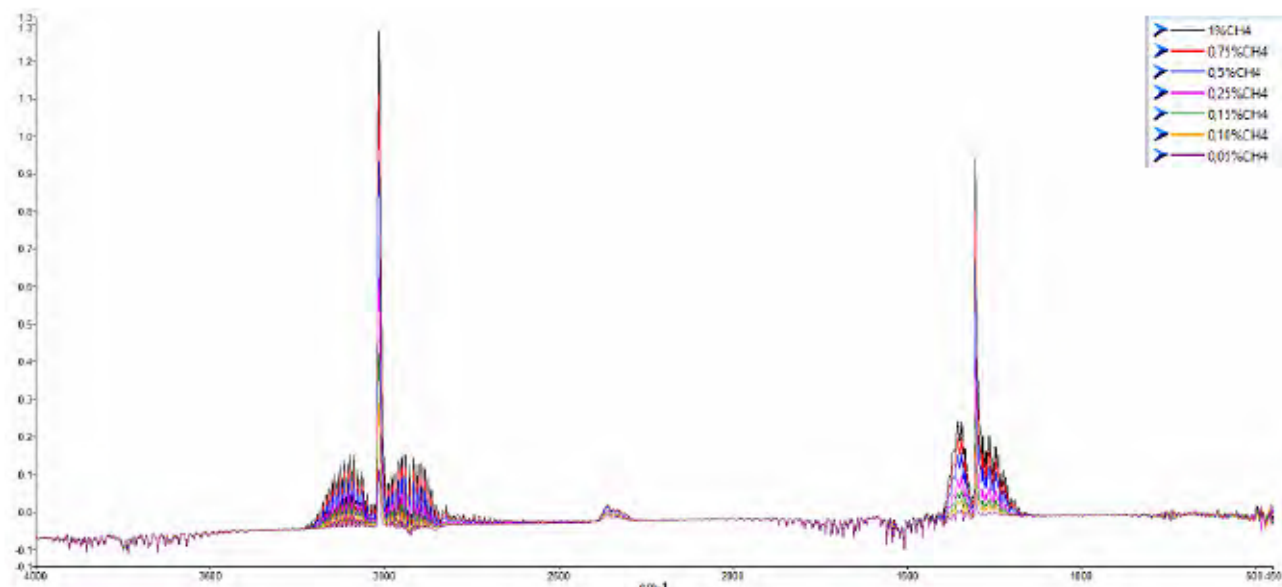


Figura 32. Spettri FT-IR di miscele CH₄/N₂ a diverse concentrazioni

Nel caso del metano, CH₄, non si è andati a considerare la banda 3016cm⁻¹ poiché dalle prove condotte in seguito è emerso che l'intervallo fra 3200 cm⁻¹ e 3000cm⁻¹ sono presenti già altri segnali. In figura è riportata la retta di calibrazione considerando la banda a 3086cm⁻¹ (Figura 32)

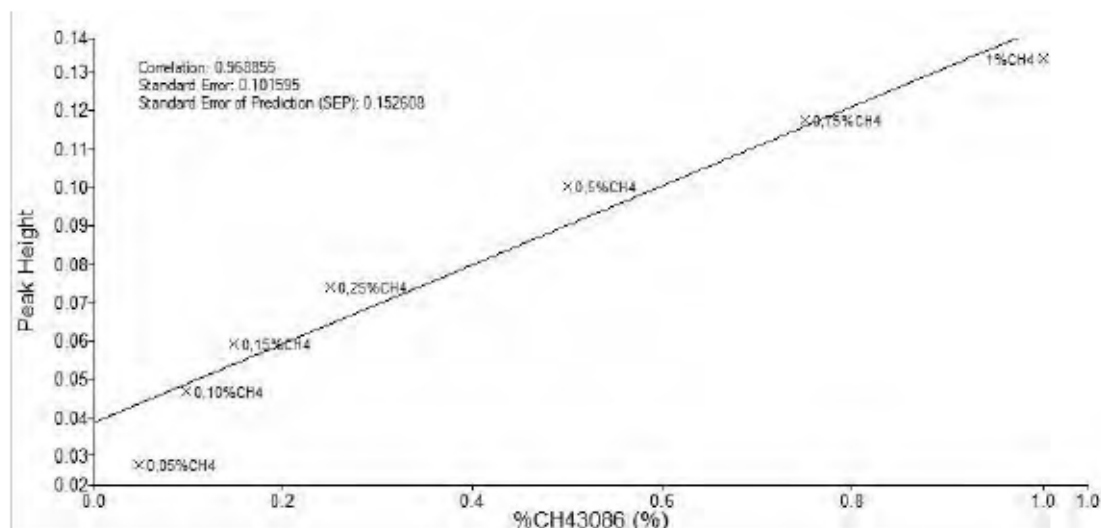


Figura 33. Retta di calibrazione di CH₄ (0.05-1% vol)

Considerando l'altezza della banda è possibile osservare come non ci sia in realtà una buona linearità ($R^2 = 0.968855$) (Figura 33). E' possibile definire due rette di calibrazione: la prima per concentrazioni inferiori a 0.25% vol (Figura 34), l'altra per concentrazioni superiori a 0.25% vol (Figura 35). L'origine riferimento non è stata trovata. In entrambi casi il coefficiente di correlazioni aumenta a valori di R^2 di 0.9916 e 0.9997, rispettivamente.

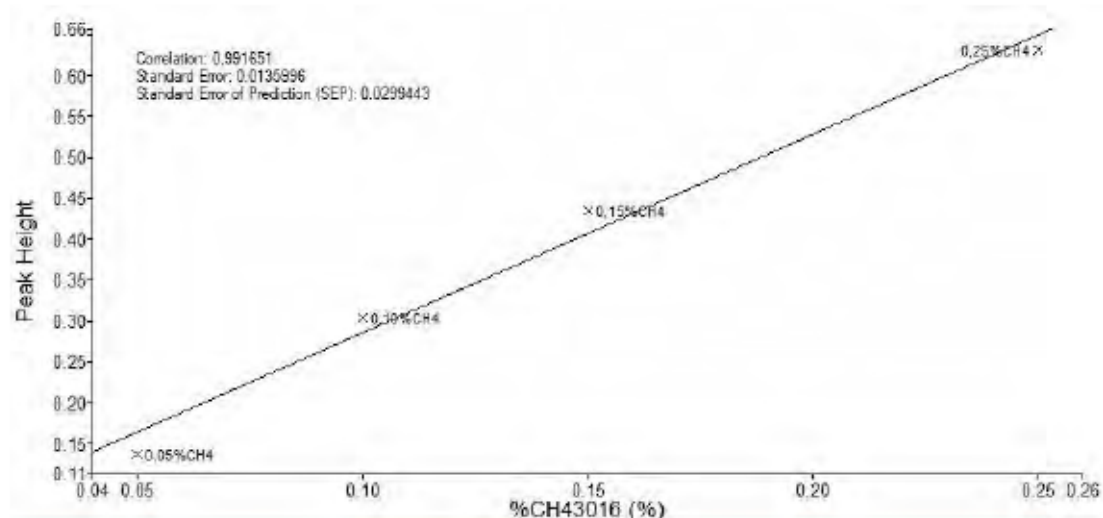


Figura 34. Retta di calibrazione della CH₄ standard (0.05-0.25% vol)

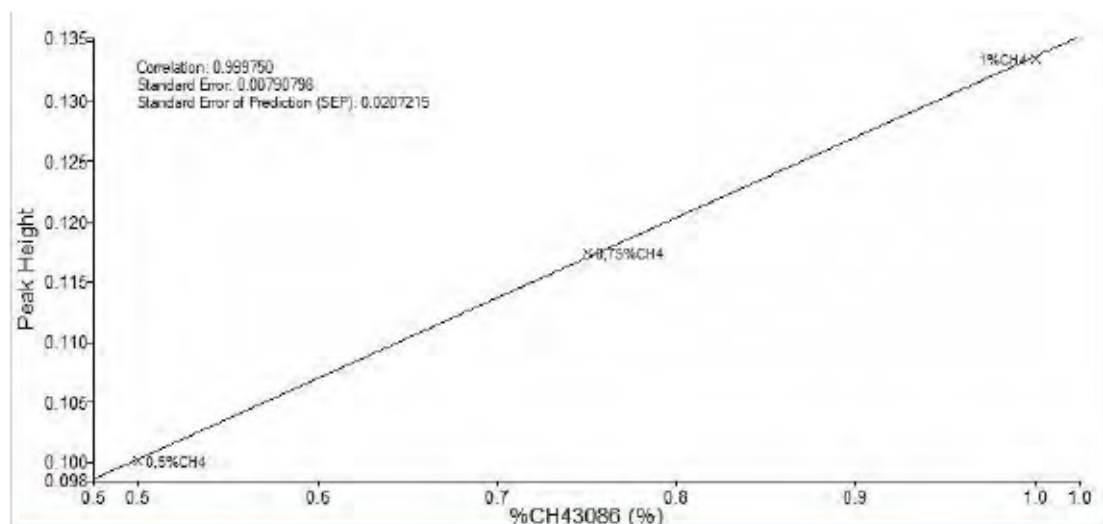


Figura 35. Retta di calibrazione della CH₄ standard (0.5%-1%)

Mettendo insieme le bande caratteristiche ottenute con gli standard e quelle presenti in letteratura, per i composti carbonati facenti parte della soluzione elettrolitica, è stato possibile definire le lunghezze d'onda da ricercare negli spettri ottenuti delle prove, come riportato in Tabella 9

Tabella 9. Bande caratteristiche per i principali composti di interesse

Composto	Bande [cm ⁻¹]
Monossido di carbonio	4295; 4229; 2173; 2115
Anidride carbonica	2366; 2359; 2343; 2328
Dimetil carbonato (DMC)	1780; 1768; 1463; 1455; 1295; 996; 990; 985; 925; 917
Etilene carbonato (EC)	1876; 1868; 1860; 1385; 1141; 1131; 1122; 1096; 1087; 1079
Metano	3208; 3200; 3192; 3184; 3175; 3166; 3158; 3149; 3140; 3132; 3123; 3114; 3105; 3095; 3086; 3077; 3068; 3058; 3048; 3039; 3029; 3015; 2989; 2979; 2969; 2958; 2948; 2938; 2927; 2917; 2907; 2896; 2886; 2875; 2865; 2854; 2843; 1304;
Acido fluoridrico	4203; 4174; 4143; 4110; 4075; 4039; 4001; 3920; 3878; 3834; 3788; 3741; 3693; 3644
Acido cloridrico	3029; 3013; 2997; 2980; 2962; 2944; 2925; 2905; 2864.73; 2843.19; 2821; 2798; 2775; 2751; 2727; 2702

2.2.4 Risultati sperimentali

- Prova di abuso termico su singola cella LNCA

La prova è stata condotta in azoto con una portata in ingresso al reattore pari a 1.000 NL/min e alla cella di gas 150 ml/min. La rampa di temperatura per il riscaldamento del forno è stata impostata da 25°C a 240°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Il blocco filtro, la transfer line e la cella dei gas sono stati mantenuti alla temperatura di 180°C. Le acquisizioni spettrali sono state registrate in continuo con una risoluzione di 4cm⁻¹, 8 scansioni nel range spettrale compreso fra 4500 e 650 cm⁻¹.

La cella Li-ione è stata posizionata nell'alloggiamento superiore del supporto con le termocoppie disposte come visualizzato in Figura 36: due termocoppie sulla superficie della cella di cui una adiacente alla valvola di sfiato (Th 1) e l'altra al polo opposto (Th 2), una termocoppia per la misura dei gas posizionata al di sotto della cella (T 3) ed una a metà del supporto estraibile (termocoppia 4).

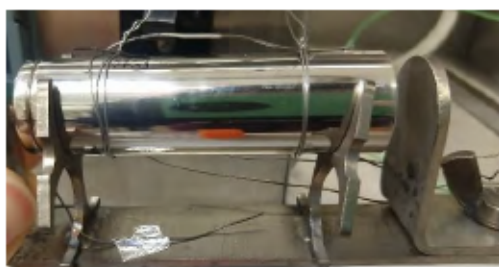


Figura 36. Posizionamento delle termocoppie in corrispondenza della cella

I dati sono stati registrati contemporaneamente dal data logger collegato alle termocoppie ed il time base per l'acquisizione degli spettri FT-IR. Durante il riscaldamento si osservano diverse fasi: riscaldamento della cella, apertura della valvola di sfiato, incremento rapido della temperatura e successivo raffreddamento. Di seguito è riportato il grafico delle temperature durante la prova (Figura 37).

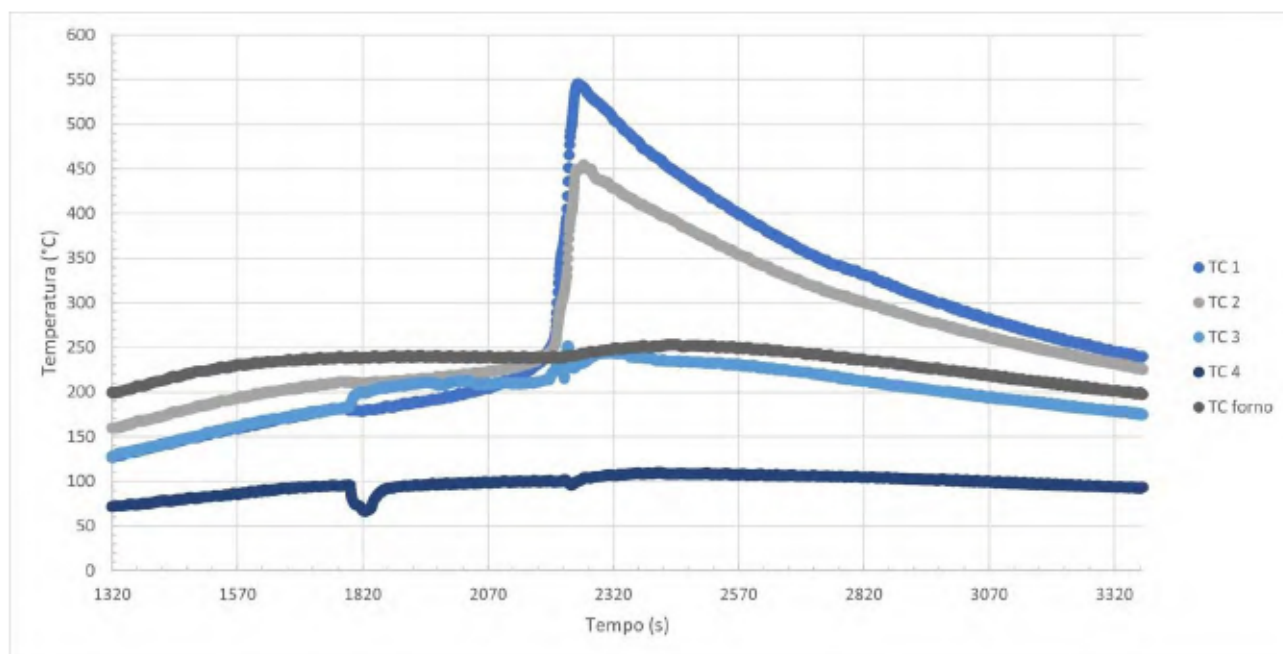


Figura 37. Andamento delle temperature [°C] nel tempo [s] durante la prova di abuso termico

I rispettivi valori di temperatura e tempo per i principali eventi sono riportati in Tabella 10.

Tabella 10. Tempo e temperatura eventi principali

Eventi	Tempo [s]	TC 1 [°C]	TC 2 [°C]	TC 3 [°C]	TC 4 [°C]	TC forno [°C]
Inizio	0	23.2	21.9	21.2	22.3	21.5
Riscaldamento	905	78.7	109	79.1	51.9	158.8
Venting	1829	180.5	210.1	199.3	67.6	238.6
Thermal runaway	2216	352.3	298.9	236.7	99.9	239.3
Massima T	2250	545.2	449.2	231.4	100.3	241.5
Raffreddamento	2875	318.8	292.1	207.7	103.1	233.4
Raffreddamento	3018	289.9	269.8	197.5	100	223.4
Raffreddamento	4792	144.7	140.8	119.7	65.9	131.1

Per quanto riguarda la differenza di temperature fra le diverse termocoppie all'interno del reattore si riscontra che le termocoppie posizionate sulla superficie della cella, TC 1 e TC2, risentono maggiormente degli effetti dell'abuso termico rispetto alla TC 4, che misura la temperatura dei gas ed è posizionata al centro del supporto estraibile per le celle. Massima temperatura registrata sulla superficie della cella è di 545°C (TC1).

Corrispondentemente, tramite il software Time Base, è possibile ottenere l'andamento complessivo dell'assorbanza durante tutta la prova in funzione delle lunghezze d'onda, come riportato in Figura 38.

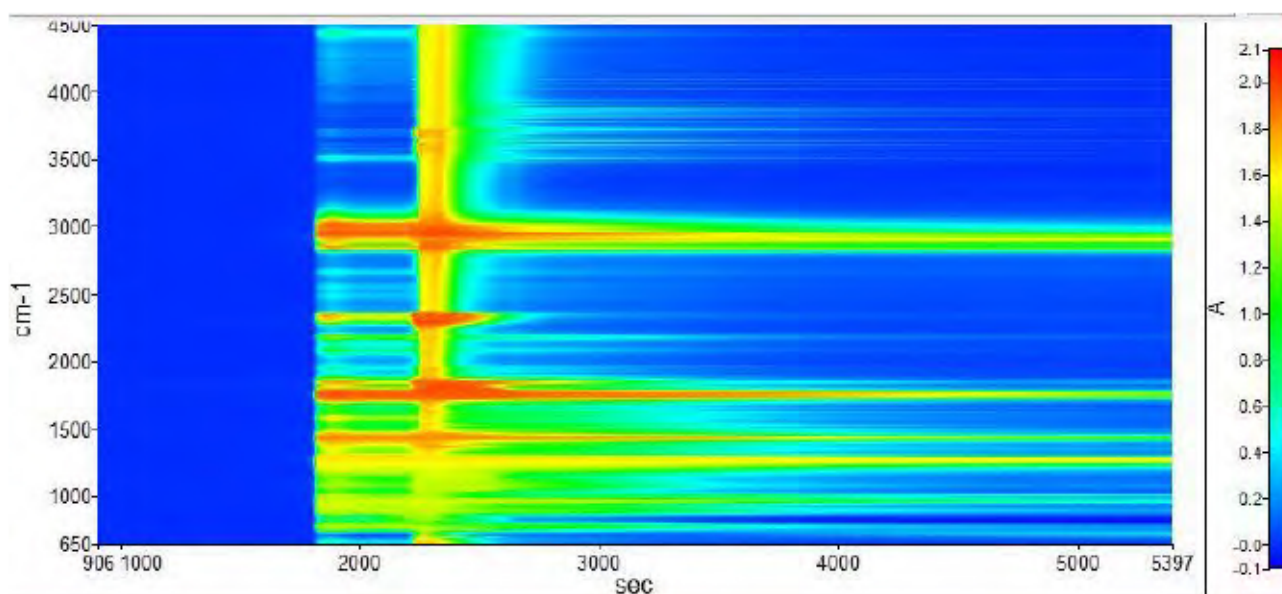


Figura 38. Andamento dell'assorbanza [A] in funzione delle lunghezze d'onda [cm⁻¹] e del tempo [s]

Dalla figura è possibile osservare come all'avanzare della prova, e quindi all'aumentare della temperatura, ci sia un incremento dell'assorbanza, in corrispondenza di determinate lunghezze d'onda, quali 3000, 2400, 1500, 1400 cm⁻¹.

Analizzando i singoli spettri è possibile osservare la differenza nel numero e nell'assorbanza dei diversi composti. In Figura 39 è riportata la sovrapposizione degli spettri rappresentativi dei principali eventi, quali: riscaldamento (spettro nero), venting (spettro rosso), thermal runaway (spettro blu), massima temperatura sulla superficie della cella (spettro rosa) e raffreddamento (spettro verde, arancione e viola).

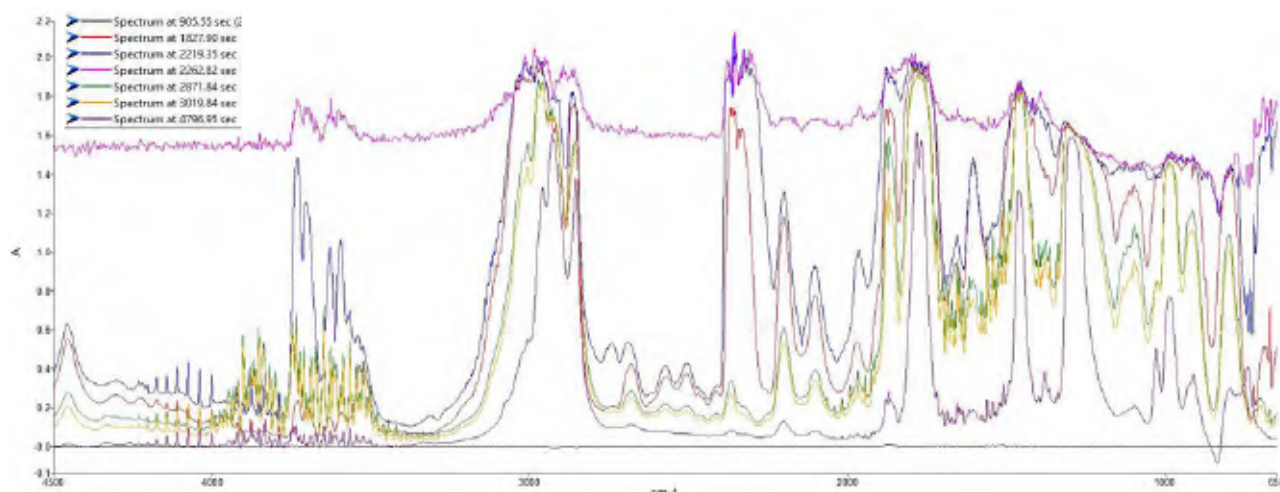


Figura 39. Spettri FT-IR degli eventi principali osservati durante la prova di abuso termico

In seguito all'evento di thermal runaway si osserva, in corrispondenza della massima temperatura della cella, la completa saturazione dello spettro con perdita totale di informazioni. Infatti, quando si ha la saturazione dei picchi, che significa per valore di assorbanza maggiore o uguale a 1.5A, non è possibile quantificare i composti perché non si ha linearità nella risposta del segnale.

Al fine dell'identificazione dei composti vengono considerati gli spettri in cui il segnale non risulta saturo, come quello riportato in Figura 40.

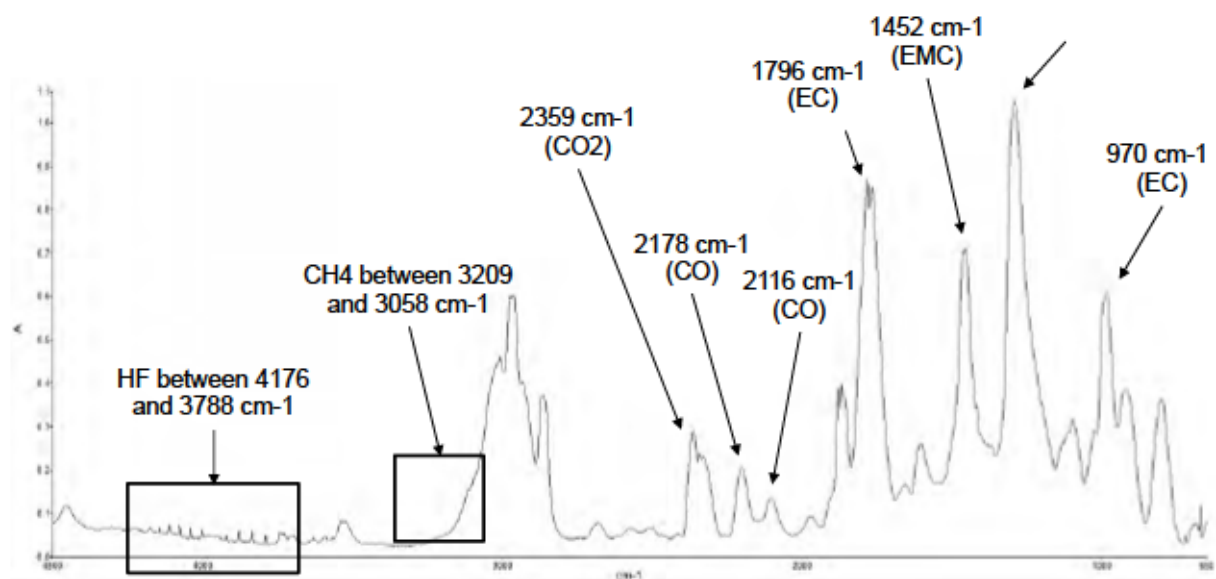


Figura 40. Attribuzione delle principali bande (fase di venting)

Confrontando le lunghezze d'onda delle bande ottenute con i valori corrispondenti degli standard è stato possibile identificare i composti riportati in Tabella 11.

Tabella 11. Identificazione delle bande rilevate

Composto	Bande [cm ⁻¹]
Monossido di carbonio	2173; 2115
Anidride carbonica	2366; 2359; 2343; 2328
DMC	1463; 1455; 985; 917
EC	1876; 1868; 1860; 1096
Metano	3166; 3158; 3149; 3140; 3132; 3123; 3114; 3105; 3095; 3086
Acido fluoridrico	4174; 4143; 4110; 4075; 4039; 4001; 3921; 3879; 3834; 3789

Per quanto riguarda la quantificazione dei picchi, con le rette di calibrazione, è possibile determinare la quantità dei composti rilevati durante i diversi eventi. In Tabella 12 sono riportate le quantificazioni per CO, CO₂ e CH₄ per gli eventi principali, mentre in figura sono riportati i profili delle concentrazioni % nel tempo.

Tabella 12. Quantificazione di CO, CO₂ e CH₄ per i principali eventi

Eventi	Tempo [s]	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)
Inizio	0	-	-	-
Riscaldamento	905	-	-	-
Venting	1829	1,73	0,33	-
Thermal runaway	2216	2,65	0,24	-
Massima T	2250	-	-	-
Raffreddamento	2875	-	-	-
Raffreddamento	3018	-	-	-
Raffreddamento	4792	-	-	-

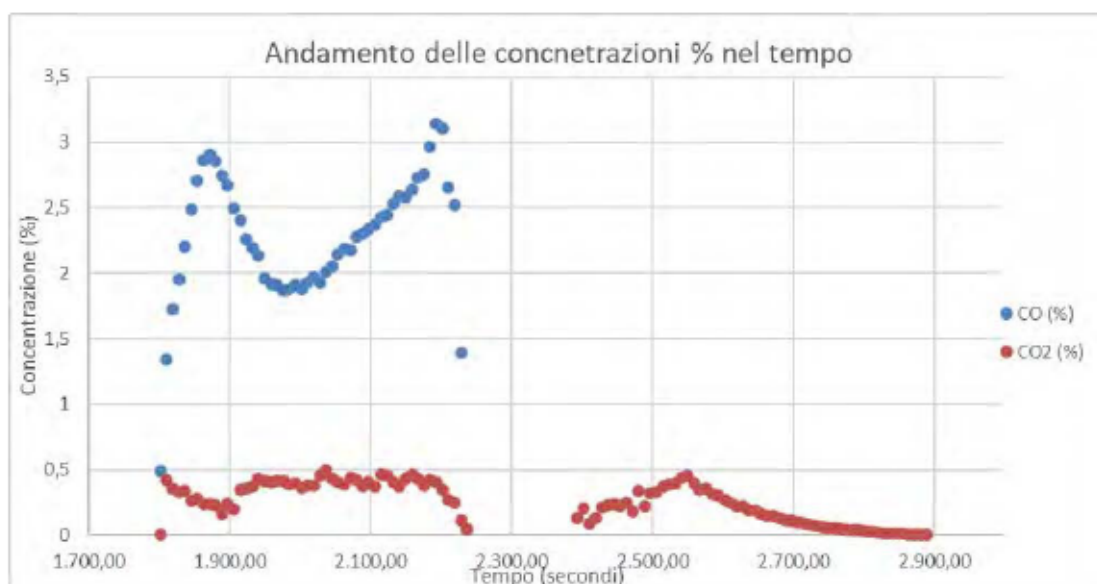


Figura 41. Andamento delle concentrazioni % durante la prova

Al momento non si è potuto procedere alla quantificazione dell'acido fluoridrico (HF) che comunque risulta presente e ben distinto dalle altre bande presenti nello spettro per posizione, lunghezze d'onda superiori a 4000 cm⁻¹, e picchi ben risolti (Figura 42).

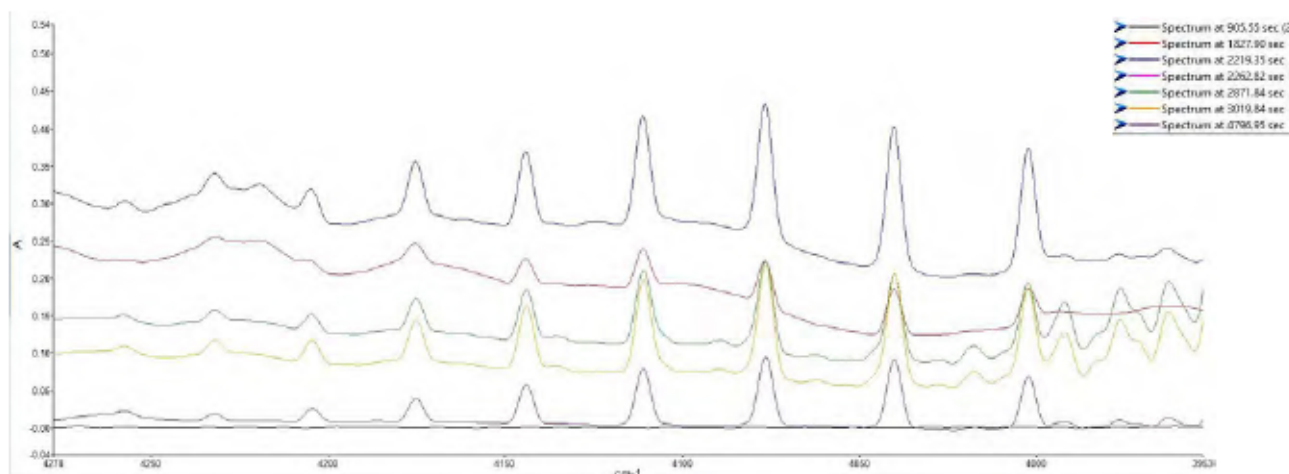


Figura 42. Andamento delle bande dell'HF

Le prove condotte hanno evidenziato come l'evento di thermal runaway sia un evento molto rapido, altamente esotermico e che causa l'emissione di vapori e gas pericolosi.

Nelle condizioni di prova utilizzate per il test in Figura 37, tra il venting e la temperatura massima raggiunta dal sistema, 545.2°C, intercorrono circa 7 min. Dall'apertura della valvola di sicurezza e durante il thermal runaway si è rivelata, tramite l'analisi dei gas, la presenza di monossido di carbonio, anidride carbonica, acido fluoridrico e altri solventi dovuti alla soluzione elettrolitica, quali dimetil carbonato (DMC) ed etilene carbonato (EC) (Figura 40).

La quantificazione dei picchi non è ancora stata ultimata sia per la mancanza di alcuni gas standard (ad es. HF). Inoltre, nel prosieguo sarà messa a punto una procedura di prova che permetta di evitare la saturazione del segnale e allo stesso tempo non perdere informazione sui composti meno concentrati.

2.3 Caratterizzazione dell'elettrolita di celle Li-ione

Per una completa caratterizzazione dei gas emessi durante il thermal runaway è necessario avere informazioni sulla composizione chimica effettiva delle celle e in particolare dell'elettrolita.

A tale fine si è proceduto prima all'estrazione della soluzione elettrolita dalla cella e poi all'analisi strumentale per l'identificazione dei diversi composti presenti mediante GC-FID e GC-MS [24]. In particolare, sono stati, utilizzati due metodi di estrazione l'uno con solvente e l'altro mediante centrifugazione separazione per centrifugazione; entrambi permettono di isolare l'elettrolita dal resto delle componenti delle LIBs.

Per l'analisi strumentale si è utilizzata la tecnica gascromatografica (GC) accoppiata a due diversi rivelatori: il rivelatore a fotoionizzazione (GC-FID) [28] ed il rivelatore e spettroscopia di massa (GC-MS) [29]. Nel primo caso l'aliquota di elettrolita liquida è stata iniettata direttamente nell'iniettore, mentre nel caso del GC-MS gli analiti sono stati precedentemente estratti tramite micro-estrazione in fase solida (SPME), per poi essere desorbiti all'interno dell'iniettore.

2.3.1 Materiali e metodi

- Materiali

Per lo studio sono state considerate quattro celle Li-ione 18650 con differente composizione chimica interna. In Figura 43 sono mostrate le celle in esame mentre si rimanda alla Tabella 1 e alla Tabella 2 per le caratteristiche delle celle secondo le rispettive schede di sicurezza (SDS) [16][17][25].



Figura 43. Celle in esame: LNCA non-protetta (verde), LNCA protetta (grigia), LTO (gialle) e LFP (rosse)

Oltre alla diversa chimica dalla figura è possibile notare come le LTO e LFP presentano gli elettrodi sullo stesso polo e con resistenze esterne, mentre le LNCA hanno i due poli separati. Inoltre, tra le due tipologie di celle LNCA la differenza sta che la prima (verde) è non protetta mentre la seconda (grigia) è protetta.

- Metodo apertura celle

Per l'apertura delle celle si è proceduto in ambiente inerte, all'interno di una glovebox (O_2 , $H_2O \leq 0,1ppm$) in flusso continuo di argon (Figura 2).

- Metodo estrattivo: centrifugazione

Una volta rimosso il case (alloggiamento metallico esterno) la cella è stata trasferita tal quale all'interno di una provetta da centrifuga, come in Figura 44.

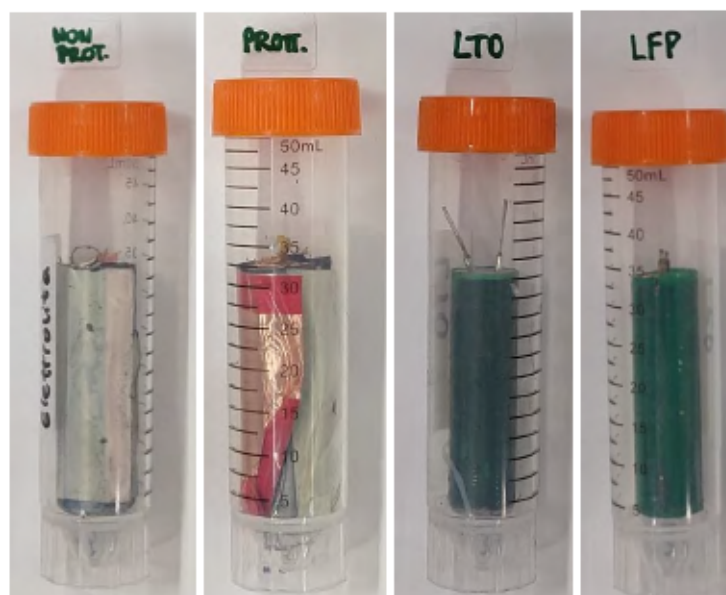


Figura 44. Immagine delle celle dopo rimozione del case: LNCA non-protetta, LNCA protetta, LTO e LFP

Per la centrifugazione è stata impiegata una centrifuga CL10 Centrifuge, ThermoScientific. I campioni sono stati centrifugati a 4000 rpm per 30 min. In Tabella 13 sono riportati i quantitativi ottenuti per le diverse celle. 50 μ L del liquido estratto sono stati trasferiti in una vial da gascromatografia da 1.5 mL e diluiti con 950 μ L di diclorometano.

Tabella 13. Quantità di elettrolita estratta per ciascuna cella

Cella	Peso bobina (g)	Peso estratto (g)	Aspetto estratto
LNCA non-protetta	38,7919	0,2250	Liquido trasparente
NCR protetta	37,1247	0,0614	Liquido trasparente
LTO	33,1766	0,0836	Liquido trasparente
LFP	29,8072	0,0427	Liquido giallastro, viscoso

- Metodo estrattivo: estrazione con solvente

Una volta rimosso il case i diversi componenti della cella (anodo, catodo e separatore) sono stati separati e riposti in tre contenitori. La membrana plastica è stata immersa in 20 mL di diclorometano e posta in agitazione per 5 minuti. Quindi si è prelevato 1 ml di soluzione a tre intervalli di tempo: 90 min, 18 h e 24 h. Le estrazioni a diverso tempo sono state effettuate per verificare l'effetto del tempo sulla quantità e la tipologia di composti estratti.

Metodo 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 μ m). Si utilizza elio come gas di trasporto con flusso di 1 mL/min. L'iniettore è mantenuto a 200°C ed è stato iniettato 1.0 μ L 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 min) con velocità di riscaldamento di 30°C/min. Il rivelatore è impostato ad una temperatura di 270°C [28].

- Metodo SPME-GC-MS

Per l'analisi SPME-GC/MS è stata utilizzata una fibra in poliacrilato (Supelco). La fibra è stata condizionata per 30 min a 250°C. La vial contenente la soluzione è stata sottoposta ad agitazione per 5 min poi, sempre sotto

costante agitazione, la fibra è stata esposta per 1 min nello spazio di testa della soluzione. La fibra è stata fatta desorbire all'interno dell'iniettore per 2 min 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 μ m). Il gas di trasporto è 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 50°C (2.5 min) fino a 300°C con velocità di riscaldamento di 15°C/min e isoterma per 5 min. Il tempo di analisi complessivo è di 25 min.

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 [29].

Oltre al confronto con i tempi di ritenzione degli standard, gli spettri di massa sono stati confrontati con gli spettri di massa presenti nella libreria NIST.

2.3.2 Risultati

Prima di effettuare le analisi sui campioni reali sono stati analizzati, con i medesimi metodi strumentali, gli standard dei principali carbonati organici impiegati nella preparazione delle soluzioni elettrolitiche. In Tabella 14 e Tabella 15 sono riportati i carbonati analizzati con i relativi tempi di ritenzione, t_R , rispettivamente per le analisi GC-FID e SPME-GC-MS.

Tabella 14. Composti standard e relativi tempi di ritenzione, t_R (min), al GC-FID

Composto	t_R (min)
Dimetil carbonato (DMC)	4,094
Etilmetil carbonato (EMC)	4,284
Dietil carbonato (DEC)	4,555
Trietil fosfato	7,967
Propilene carbonato (PC)	9,821
Etilene carbonato (EC)	11,571

Tabella 15. Composti standard e relativi tempi di ritenzione, t_R (min), al SPME-GC-MS

Composto	t_R (minuti)	m/z
Etilene carbonato (EC)	6,691	43; 88; 44
Propilene carbonato (PC)	7,267	57; 43; 87
Trietil fosfato	7,652	99; 155; 127
Metilfenil carbonato	8,113	152; 65; 78

- Centrifugazione

La soluzione elettrolitica estratta è stata prima analizzata al GC-FID e successivamente, la stessa aliquota, è stata analizzata mediante SPME-GC-MS. I risultati delle analisi per le diverse celle sono riportati rispettivamente in Tabella 16 e Tabella 17 con i relativi tempi di ritenzione (tR).

I composti eluiti ai tempi di ritenzione di 8.740 e 9.910 minuti non sono stati identificati per mancanza dello standard.

Tabella 16. Identificazione al GC-FID dei composti delle diverse soluzioni elettrolitiche con i relativi tR (min)

Composto	LNCA non-protetta	LNCA protetta	LTO	LFP
Dimetil carbonato (DMC)	3.948	3.951	3.951	3.953
Etilmetil carbonato (EMC)	4.157	4.158	4.160	4.157
-	8.740	8.741	nd	nd
-	nd	nd	9.911	9.901
Etilene carbonato (EC)	11.086	11,052	11.089	1,070

-: composto non identificato nd: non rilevato

Tabella 17. Identificazione al SPME-GC-MS dei composti delle diverse soluzioni elettrolitiche con i relativi tR (min)

Composto	LNCA non-protetta	LNCA protetta	LTO	LFP
Etilene carbonato (EC)	6.544	6.527	6.512	6.561
Propilene carbonato (PC)	nd	nd	7.254	7.278
Metilfenil carbonato	8.177	8.166	8.162	8.173

nd: non rilevato

- Estrazione con solvente

La soluzione elettrolitica estratta è stata prima analizzata al GC-FID e successivamente, la stessa aliquota, è stata analizzata mediante SPME-GC-MS. I risultati delle analisi GC-PID e SPME-GC-MS sono riportati nelle seguenti Tabella 18 e Tabella 19 con i relativi tempi di ritenzione, espressi in min.

I composti eluiti ai tempi di ritenzione di 5.237, 8.740 e 9.950 min non sono stati identificati per mancanza di standard. Lo shift nei tempi di ritenzione per lo stesso composto a diversi tempi di estrazione per la stessa cella può essere implicabile ad una maggiore interferenza della matrice. Infatti, non si può escludere che il materiale polimerico del separatore non si degradi in presenza del diclorometano in cui è immerso.

Tabella 18. Identificazione con GC-FID dei composti delle diverse soluzioni elettrolitiche con i relativi tR (min)

Composto	LNCA 1:30h	LNCA 18h	LNCA 24h	LTO 1:30h	LTO 18h	LTO 24h	LFP 1:30h	LFP 18h	LFP 24h
Dimetil carbonato (DMC)	3.964	3.956	3.950	3.972	3.962	3.952	3.991	3.962	3.949
Etilmetil carbonato (EMC)	4.174	4.165	4.159	4.180	4.171	4.162	4.199	4.170	4.155
-	nd	nd	nd	nd	5.237	5.227	nd	nd	nd
-	8.776	8.759	8.751	8.714	nd	nd	nd	nd	nd
Propilene carbonato (PC)	nd	9.400	9.386	nd	9.416	9.389	nd	9.943	9.388
-	nd	nd	nd	9.961	9.950	9.914	nd	nd	nd
Etilene carbonato (EC)	11.127	11.096	11.084	11.138	11.128	11.091	nd	11.136	11.112

-: composto non identificato nd: non rilevato

Tabella 19. Identificazione con SPME-GC-MS dei composti delle soluzioni elettrolitiche con i relativi tR (min).

Composto	LNCA 1:30h	LNCA 18h	LNCA 24h	LTO 1:30h	LTO 18h	LTO 24h	LFP 1:30h	LFP 18h	LFP 24h
Etilene carbonato (EC)	6.543	6.792	6.872	6.556	nd	nd	nd	nd	nd
Propilene carbonato (PC)	nd	nd	nd	7.267	7.254	7.287	7.439	7.081	7.202
Metilfenil carbonato	8.112	8.169	8.224	nd	7.984	8.024	8.031	8.009	8.013

Dal confronto tra i due metodi estrattivi presentati, risulta che nel caso dell'estrazione mediante centrifugazione in tutte le celle sono stati identificati DMC, EMC e EC con il rivelatore FID, mentre con la MS sono stati identificati l'EC, il PC ed il metilfenil carbonato.

L'analisi sull'estratto con solvente (diclorometano) effettuata a diversi tempi (90 min, 18 e 24 h) ha mostrato che il tempo di estrazione non influisce sulla capacità estrattiva e sulla composizione. In particolare, con il FID sono stati identificati in tutte le celle seguenti solventi: DMC, EMC, EC e PC. Mentre con la MS è stata osservata una differenza tra le celle LNCA e quelle LTO e LFP. Le prime presentano EC e metilfenil carbonato mentre le seconde PC e metilfenil carbonato.

2.4 Simulazione del Thermal Runaway (TR)

In questa sezione si riportano i risultati delle simulazioni svolte per analizzare il comportamento termico di diverse celle ad un evento di thermal runaway [30].

In particolare, le simulazioni sono state effettuate con riferimento a due condizioni di pericolo che affliggono le batterie a ioni di litio: l'innalzamento di temperatura dovuto ad un abuso termico causato da un eccesso di corrente, e le conseguenze dell'esposizione ad un thermal runaway all'interno di un pacco batterie in cui in uno degli elementi costituenti si è già verificato un evento di thermal runaway.

Lo scopo di queste simulazioni è comprendere quali sono le conseguenze in presenza di un abuso in termini di accadimento del thermal runaway, su differenti batterie contenenti diversi materiali catodici.

I modelli sono stati sviluppati mediante il software *Comsol Multiphysics 5.5*, definendo le specifiche caratteristiche della cella in termini di geometria (necessaria per la costruzione della mesh), i materiali e la fisica del sistema, ovvero le equazioni che specificano il sistema, alcune delle quali sono già preimpostate all'interno del software.

Per quanto riguarda la geometria sono state utilizzate sia forme unidimensionali che bidimensionali, per ottimizzare i tempi di calcolo, senza andare a scapito della accuratezza delle soluzioni.

La geometria della cella adottata nello studio è stata quella classica cilindrica 18650 (18mm di diametro, 65mm di altezza), costituite da diversi avvolgimenti laminari consecutivi dei due elettrodi, dei due collettori e del separatore intorno a un perno centrale (mandrel).

La geometria unidimensionale è stata adottata per simulare il passaggio degli ioni litio all'interno di un singolo avvolgimento, con il relativo passaggio di corrente e con la conseguente variazione del potenziale e le dimensioni adottate sono riportate nella seguente tabella:

Tabella 20. Dimensioni della componente monodimensionale.

L_neg [m]	$5.5 \cdot 10^{-5}$	Spessore dell'anodo
L_sep [m]	$3 \cdot 10^{-5}$	Spessore del separatore
L_pos [m]	$5.5 \cdot 10^{-5}$	Spessore del catodo
L_neg_cc [m]	$7 \cdot 10^{-6}$	Spessore del collettore negativo
L_pos_cc [m]	$1 \cdot 10^{-5}$	Spessore del collettore positivo
L_batt* [m]	$1.57 \cdot 10^{-4}$	Spessore di una cella

La dimensione totale della cella risulterà quindi dalla somma dei diversi spessori:

$$L_{batt} = L_{neg} + L_{neg_cc} + L_{sep} + L_{pos} + L_{pos_cc}$$

Per quanto riguarda i materiali impiegati nelle simulazioni, al catodo sono stati alternati quelli più comunemente incontrati nelle applicazioni attuali: LCO, LMO, LFP e NMC; come anodo invece è stata utilizzata sempre la grafite, che si riscontra nella stragrande maggioranza dei casi. Infine è stato adottato il sale di litio $LiPF_6$ come elettrolita e un solvente a base di EC:EMC in proporzione 3:7.

Per la scelta delle condizioni di abuso si è adottato un abuso di corrente, costituito da cicli di carica/scarica consecutivi, della durata di 300 s ciascuno, ad una condizione di C-rate tale da generare condizioni di surriscaldamento, sempre restando all'interno degli stati di carica limite, corrispondenti al 95% come massimo (batteria carica) e 5% come minimo (batteria scarica). Nello specifico, il valore di C-rate scelto è stato pari a 7.5, per una corrente di scarica 1C pari a 12A.

Si osserva per inciso che valore del C-rate diversi (più alti o più bassi) avrebbero portato a tempi di simulazione più o meno lunghi rispetto a quelli riscontrati nelle simulazioni presentate, senza alterare il senso delle conclusioni.

L'andamento della corrente di carica/scarica e del potenziale della cella ad esso associato per le diverse chimiche analizzate, sono riportati nei grafici seguenti (Figura 45-Figura 49)

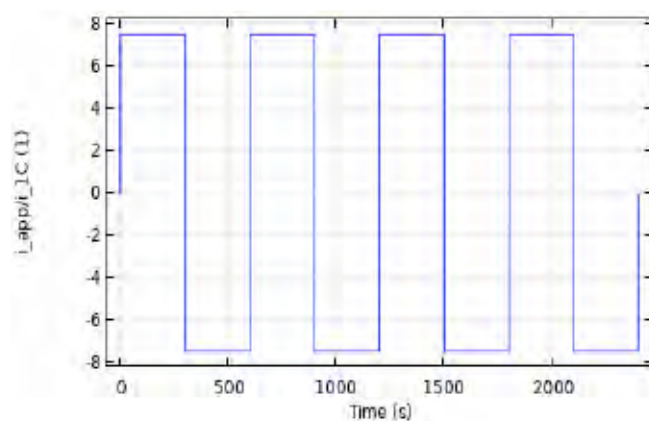


Figura 45. Ciclo di corrente di carica/scarica

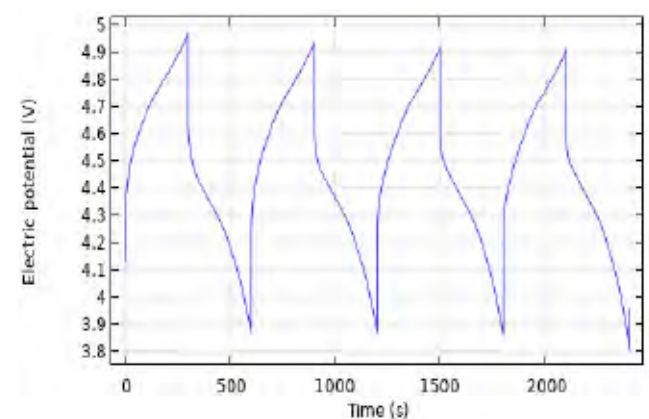


Figura 46. Andamento del potenziale nel tempo per la batteria LCO

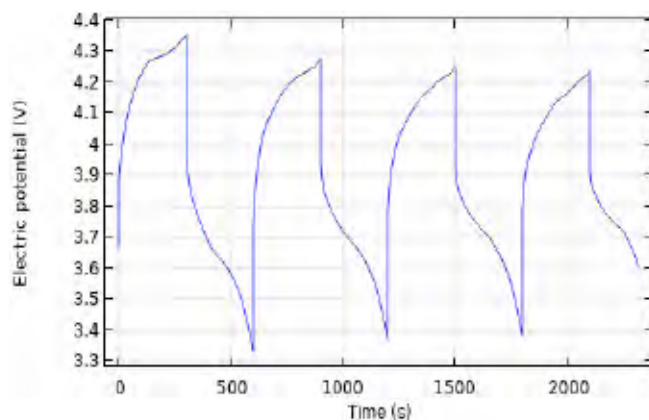


Figura 47. Andamento del potenziale nel tempo per la batteria LMO

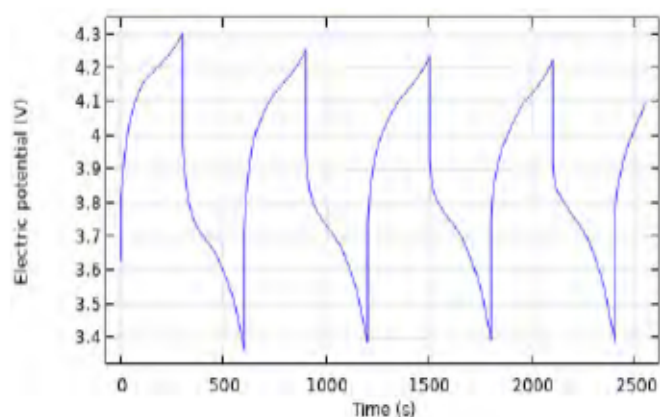


Figura 48. Andamento del potenziale nel tempo per la batteria NMC

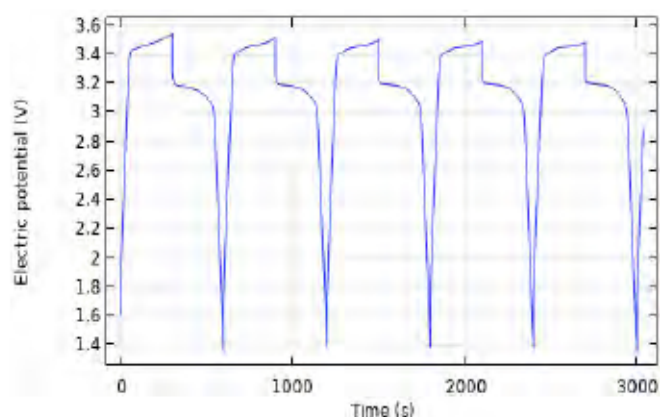


Figura 49. Andamento del potenziale nel tempo per la batteria LFP

Adottando una geometria bidimensionale, è possibile descrivere la trasmissione del calore all'interno della batteria e calcolare così il profilo di temperatura al suo interno.

Nella Figura 50 è rappresentata la sezione di metà batteria, le cui dimensioni caratteristiche sono riportate nella successiva Tabella 21; grazie alla simmetria cilindrica tale sezione viene poi semplicemente ruotata intorno al suo asse centrale, consentendo così una forte riduzione del carico computazionale per la determinazione del profilo termico interno.

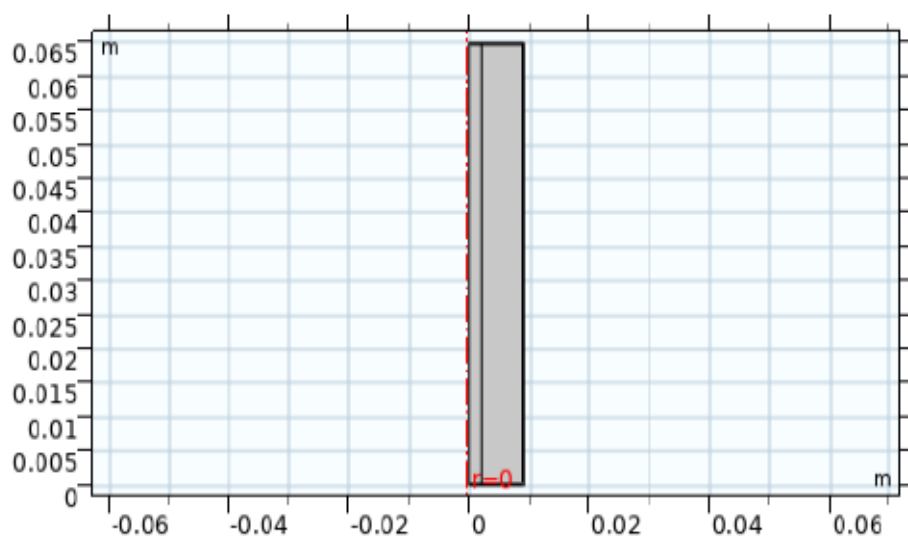


Figura 50. Configurazione 2D della singola cella Li-ione.

Tabella 21. Dimensioni della geometria bidimensionale

r_connettore [m]	$3 \cdot 10^{-3}$	Raggio del connettore
h_connettore [m]	$3 \cdot 10^{-3}$	Altezza del connettore
d [m]	$2.5 \cdot 10^{-4}$	Spessore esterno
r_cell [m]	$9 \cdot 10^{-3}$	Raggio della cella
h_cell [m]	$6.5 \cdot 10^{-2}$	Altezza della cella
r_mandrel [m]	$2 \cdot 10^{-3}$	Raggio del mandrel

Nella Figura 51 è riportata la mesh triangolare per la simulazione bidimensionale. Si può vedere come la mesh sia stata infittita in corrispondenza della superficie esterna per una maggiore accuratezza dei calcoli locali (Figura 52).

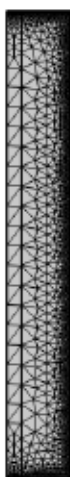


Figura 51. Mesh del componente 2D

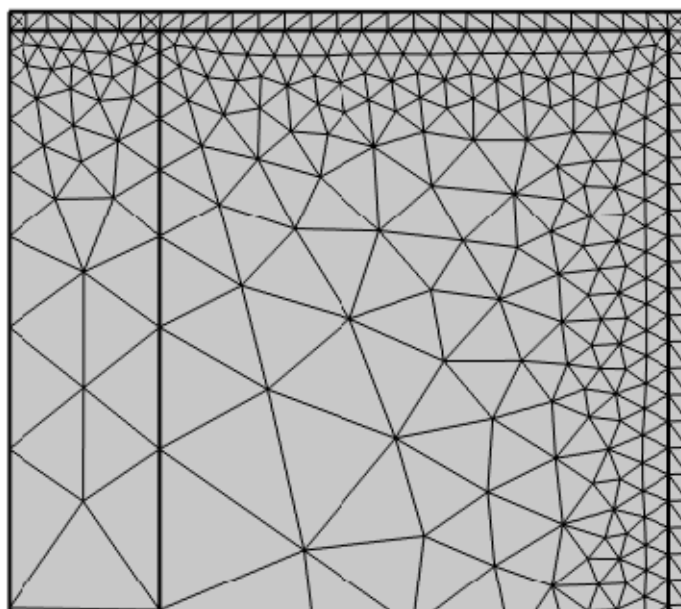


Figura 52. Infittimento della mesh in corrispondenza della parete laterale del componente 2D

Come è noto, la parte attiva della cella è costituita da una serie di avvolgimenti degli strati alternati di catodo, anodo e separatore. Nelle simulazioni, tuttavia, questa alternanza di materiali viene sostituita con un unico pseudo-componente di cui occorre quantificare i principali parametri fisici, e in particolare la conducibilità

termica (k_T), il calore specifico C_p e la densità media ρ . I valori di tali parametri per i singoli componenti specifici, Tabella 22, sono utilizzati per il calcolo dei valori medi secondo le correlazioni riportate di seguito.

Tabella 22. Parametri fisici dei singoli materiali

Materiale	k_T [W/m·K]	C_p [J/kg·K]	ρ [kg/m ³]	Fonte
LMO	1.58	1269.21	2328.5	[Comsol]
LCO	1.5	700	2500	[33]
NCM	3.4	1000	2500	[Comsol]
LFP	1.48	1260.9	1500	[33]
Grafite	1.04	1437.4	1347.33	[31]-[35]
Rame	398	385	8933	[31]-[35]
Alluminio	170	875	2770	[31]-[35]
Separatore	0.344	1978.16	1008.98	[31]-[35]

$$k_{T,z,batt} = \frac{\sum(k_{T_i} \cdot L_i)}{L_{batt}}$$

$$k_{T,rad,batt} = \frac{L_{batt}}{\sum \frac{L_i}{k_{T_i}}}$$

$$\rho_{batt} = \sum \frac{\rho_i \cdot L_i}{L_{batt}}$$

$$C_{p,batt} = \sum \frac{C_{p_i} \cdot L_i}{L_{batt}}$$

dove i è l'indice che indica il riferimento al materiale di costruzione di anodo, catodo, separatore e dei due collettori.

2.4.1 Effetti termici

L'aumento di temperatura della batteria è dovuto a diverse reazioni che avvengono al suo interno: il primo effetto è il riscaldamento dovuto al passaggio di corrente (effetto Joule).

La trasformazione della rappresentazione di questo calore dalla geometria unidimensionale a quella tridimensionale avviene mediante la relazione:

$$Q_{h,3D} = Q_{h,1D} \cdot \frac{L_{neg} + L_{sep} + L_{pos}}{L_{batt}} \cdot \frac{((r_{cell} - d)^2 - r_{mandrel}^2) \cdot (h_{cell} - 2d)}{(r_{cell}^2 - r_{mandrel}^2) \cdot h_{cell}}$$

in cui $Q_{h,1D}$ rappresenta il valore del calore generato per effetto Joule nel componente 1D mentre $Q_{h,3D}$ rappresenta il valore del calore generato per effetto Joule nel componente 2D (ricordiamo che la geometria 2D sarà ruotata per creare una rappresentazione tridimensionale, da qui la scelta di trasformare il calore direttamente in 3D).

Gli altri termini che contribuiscono alla produzione di calore nella cella sono stati già descritti nella relazione tecnica relativa alla precedente annualità e a questa si rimanda a [24]. Era già stato osservato che una rigorosa trattazione delle reazioni non è possibile a causa delle condizioni variabili che si possono verificare caso per caso all'interno della cella e per la sovrapposizione degli effetti. Nel seguito, quindi, sono state

utilizzate una serie di equazioni che descrivono complessivamente il calore generato dalle stesse reazioni nel loro insieme, senza entrare nei dettagli delle singole reazioni.

Seguendo l'approccio più comunemente adottato in letteratura [31], ed in accordo con la classificazione adottata nel precedente rapporto tecnico, il calore sprigionato dall'evento del thermal runaway può essere diviso in quattro contributi differenti:

1. Calore generato dalle reazioni di decomposizione del SEI (90-120 °C);
2. Calore generato dalle reazioni tra litio intercalato nell'anodo ed elettrolita (120 °C);
3. Calore generato dalle reazioni tra catodo ed elettrolita (140-170 °C);
4. Calore generato dalla decomposizione dell'elettrolita (200 °C).

Come già anticipato, la cinetica di ciascuno dei termini sopra elencati, è stata rappresentata nella forma classica di Arrhenius:

$$Q_i = A_i \cdot c_i^{m_i}(x, t) \cdot H_i \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R \cdot T(x, t)}\right)$$

dove Q rappresenta il calore sprigionato [W/kg], A rappresenta il fattore di frequenza [1/s], H l'entalpia specifica di reazione [J/kg], c la concentrazione adimensionale degli ioni litio [-], E_a l'energia di attivazione [J/mol], R la costante universale dei gas [J/(mol·K)] e T la temperatura [K].

Per la concentrazione che compare nell'espressione precedente si è assunta l'approssimazione del *constant fuel model* [31]-[35] secondo la quale la concentrazione resta costante nel tempo e nello spazio, e pari alla concentrazione adimensionale iniziale:

$$c_i(x, t) = c_{i,0}$$

$$m_i = 1$$

In conclusione, l'espressione cinetica dei vari contributi termici sarà nella forma:

$$Q_i = A_i \cdot c_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R \cdot T(x, t)}\right)$$

Il calore totale prodotto nella cella sarà la somma di tutti questi contributi,

$$Q = \sum_i Q_i$$

e se questa somma risulta maggiore del calore dissipato dalla cella verso l'esterno, si verificheranno le condizioni per l'accadimento del thermal runaway.

Nella Tabella 23 si riportano i valori dei parametri cinetici adottati nelle simulazioni.

Tabella 23. Parametri utilizzati per il calcolo del calore prodotto

Reazione	H [J/kg]	A [1/s]	E_a [J/mol]	W [kg/m ³]	$c_{i,0}$ [-]
SEI	$2.57 \cdot 10^5$	$1.667 \cdot 10^{15}$	$1.3508 \cdot 10^5$	$1.39 \cdot 10^3$	0.15
Anodo	$1.714 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^{13}$	$1.3508 \cdot 10^5$	$1.39 \cdot 10^3$	0.5
Catodo	$3.14 \cdot 10^5$	$6.667 \cdot 10^{13}$	$1.396 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^3$	0.7
Elettrolita	$1.55 \cdot 10^5$	$5.14 \cdot 10^{25}$	$2.74 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^2$	1

2.4.2 Risultati delle simulazioni

Analisi della singola cella

In Figura 53 è riportato l'andamento delle temperature massima, media e minima calcolate all'interno della cella con catodo LCO. Si può vedere come la temperatura segua un andamento approssimativamente lineare fino a una temperatura di 350 K, in corrispondenza della quale iniziano le reazioni di TR che, in accordo con la cinetica assunta presentano un andamento logaritmico. Infatti, a partire da una temperatura vicina ai 400 K da un andamento lineare dovuto al solo calore di riscaldamento elettrochimico, si passa ad una crescita più brusca col rapido raggiungimento di temperature molto più alte fino ad una crescita con asintoto verticale.

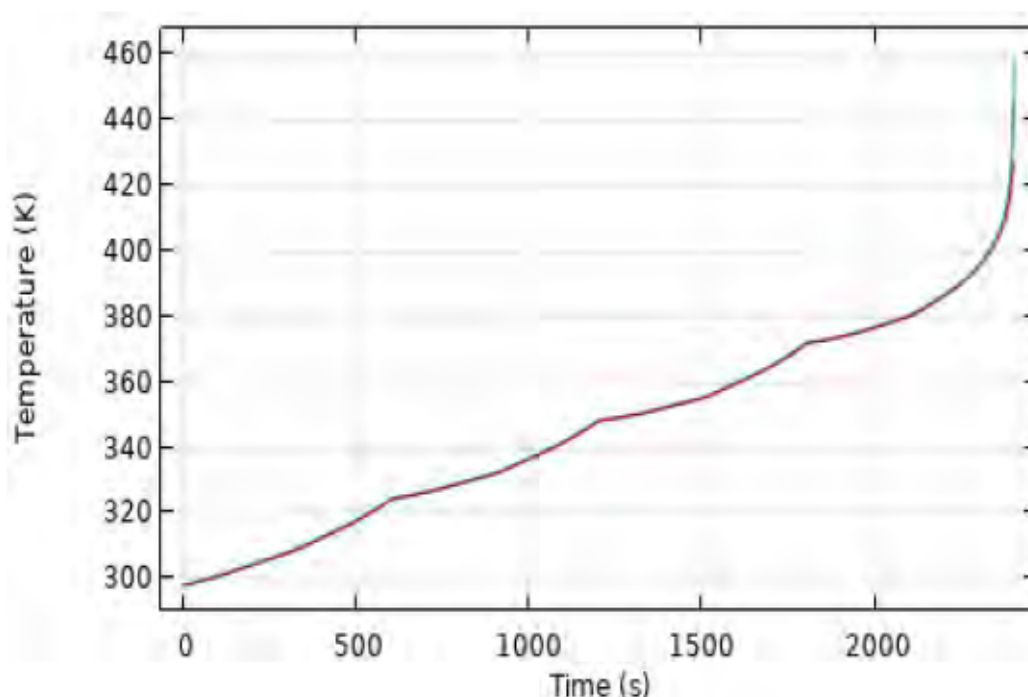


Figura 53. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una batteria LCO

Un'ulteriore osservazione che si può evincere da tale risultato è che i 3 profili di temperatura riportati sono praticamente coincidenti tra loro, suggerendo un piccolo gradiente di T all'interno della cella. Per analizzare meglio questo effetto, si riportano i risultati del profilo della temperatura ottenuto nelle simulazioni in 2D a diversi tempi durante il surriscaldamento della cella (Figura 54).

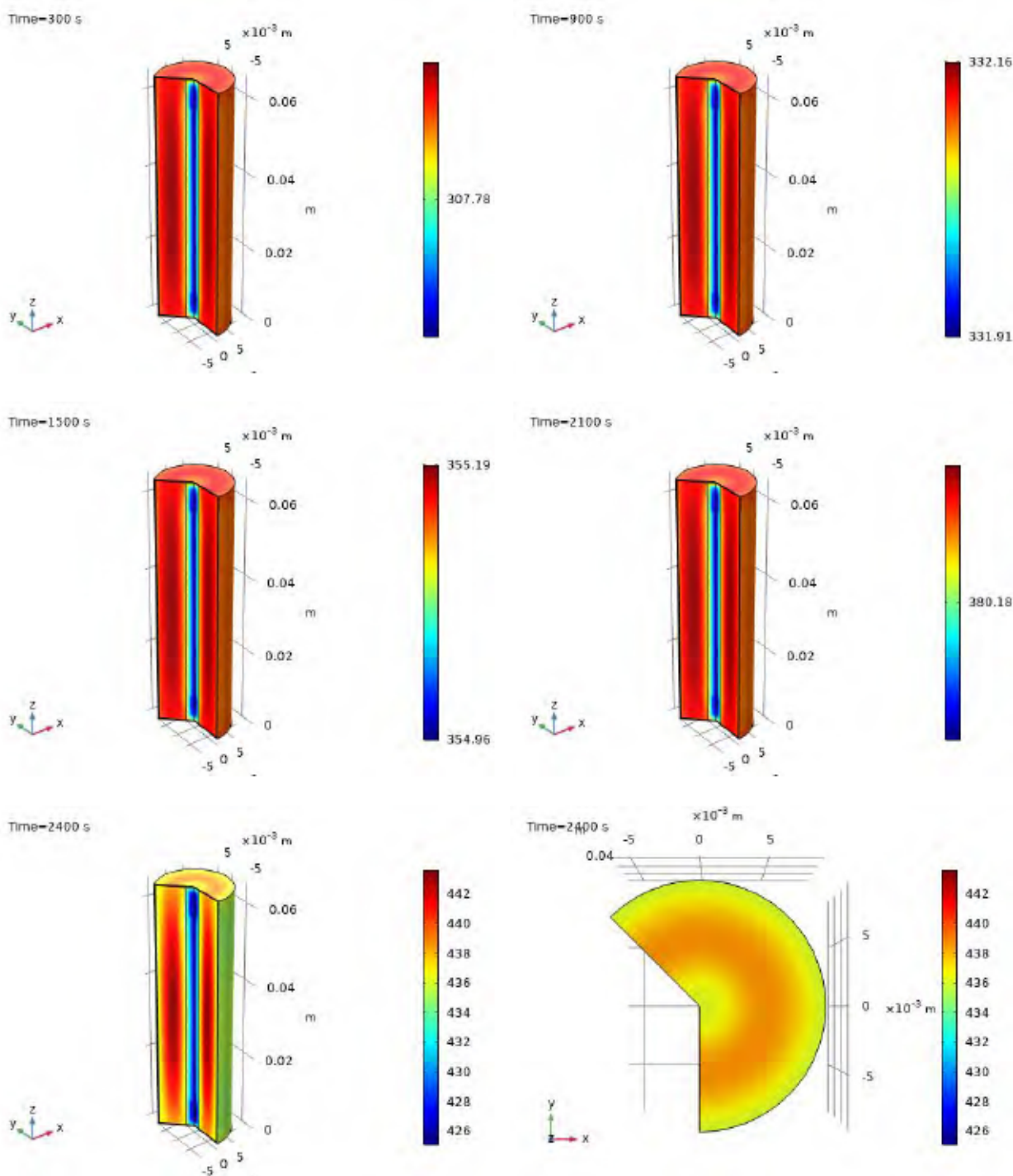


Figura 54. Profilo termico in una cella con catodo LCO

Si può osservare che, come prevedibile, la temperatura è sempre più alta nella parte centrale del materiale attivo, ma si riscontra anche come la differenza di temperatura tra le varie parti della cella rimanga sostanzialmente molto piccola, con la massima differenza (ma sempre non oltre i 15 °C circa), raggiunta solo durante la fase di runaway, quando tutte le temperature in gioco sono più alte. Queste considerazioni valgono per tutti i tipi di cella esaminati e non saranno quindi ripetute oltre.

In Figura 55-Figura 57 si riportano gli andamenti delle temperature in funzione del tempo per gli altri tipi di catodo analizzati.

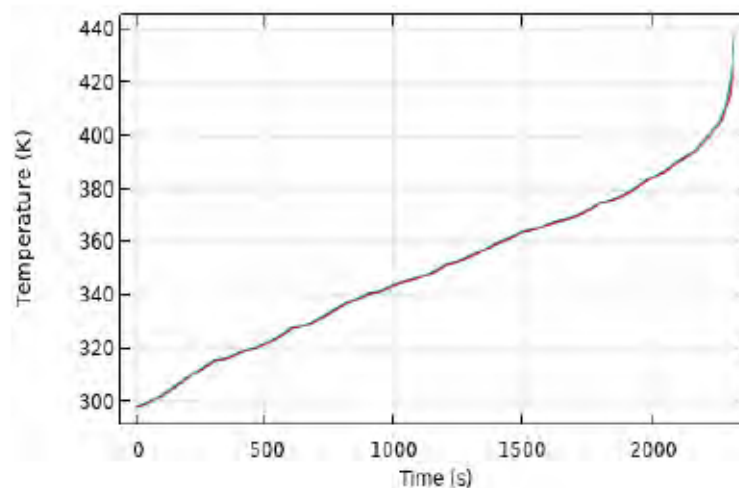


Figura 55. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una batteria LMO

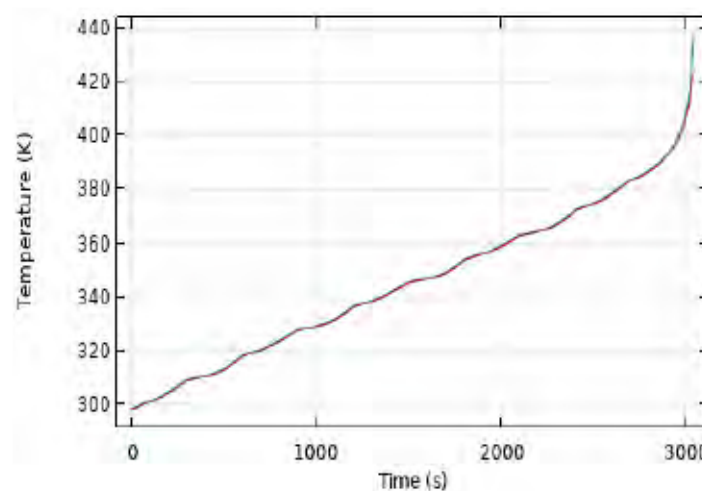


Figura 56. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una batteria LFP

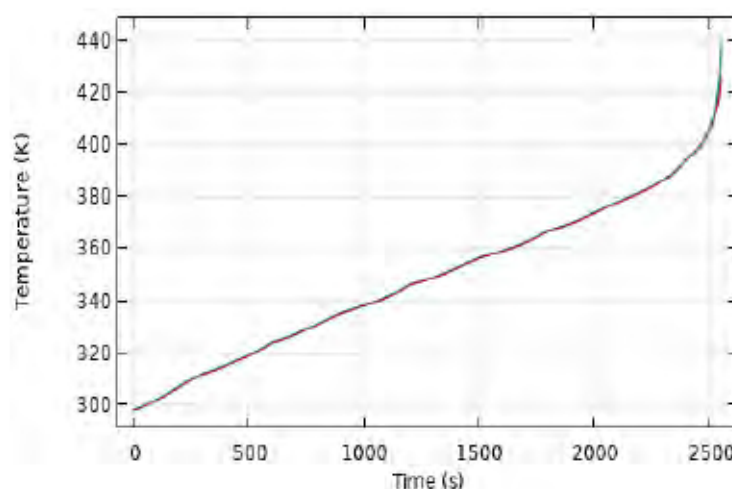


Figura 57. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una batteria NMC.

Come si può ricavare dal confronto tra i grafici precedenti, la batteria con catodo LFP è quella che dimostra una minore suscettibilità al thermal runaway, con un ritardo nel tempo di innesco di almeno 500 s rispetto agli altri materiali; questo risultato è in linea con le conoscenze pregresse su questo materiale, che è spesso identificato come il più sicuro, grazie alla sua alta stabilità termica. Di contro, è stato possibile verificare che

lo stesso materiale presenta un potenziale di funzionamento minore rispetto agli altri, che si rispecchia in una minore densità di energia.

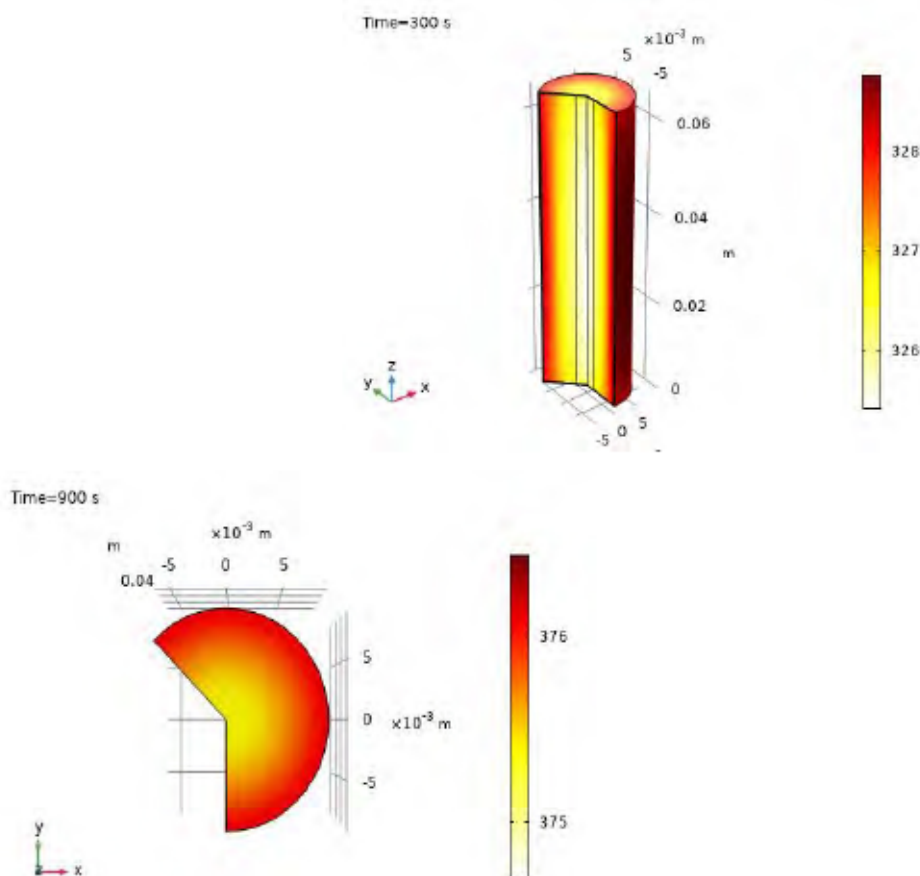
Per quanto riguarda le altre celle, tutte meno “performanti” dal punto di vista della sicurezza rispetto alla LFP, quelle con catodo LMO ed LCO presentano tempi di innesco praticamente coincidenti (circa 2400 s), mentre la batteria NMC presenta un tempo di innesco leggermente superiore ai 2500 s, rendendola leggermente più resistente al TR ma comunque competitiva rispetto a LMO ed LCO. Viceversa, il catodo LCO raggiunge potenziali di lavoro più elevati degli altri materiali, e quindi una maggior densità di energia, ma a scapito di una maggiore criticità in termini di stabilità termica.

Analisi di una cella in un pacco batterie

In questa sezione si riportano i risultati dello studio effettuato su una cella posta all'interno di un pacco batterie in cui si sia già innescato il thermal runaway nelle celle adiacenti. Questo allo scopo di valutare il comportamento di una cella quando, oltre ad essere in condizioni operative, si trova esposta ad una emergenza in atto nelle sue vicinanze.

L'analisi di questo scenario si basa sostanzialmente sul modello precedente (quindi stessi parametri, geometrie ed interfacce fisiche), ma con l'aggiunta di un flusso termico convettivo sulla superficie esterna.

Come si può osservare dalle seguenti immagini relative alla batteria con catodo LCO (Figura 58), a differenza dello scenario precedente, la maggiore temperatura esterna ha generato un flusso termico che rende la superficie esterna della batteria più calda rispetto all'interno (cioè la parte attiva); questo perché, almeno nelle fasi iniziali, il flusso termico convettivo ha una maggiore effetto rispetto al calore generato all'interno della batteria.



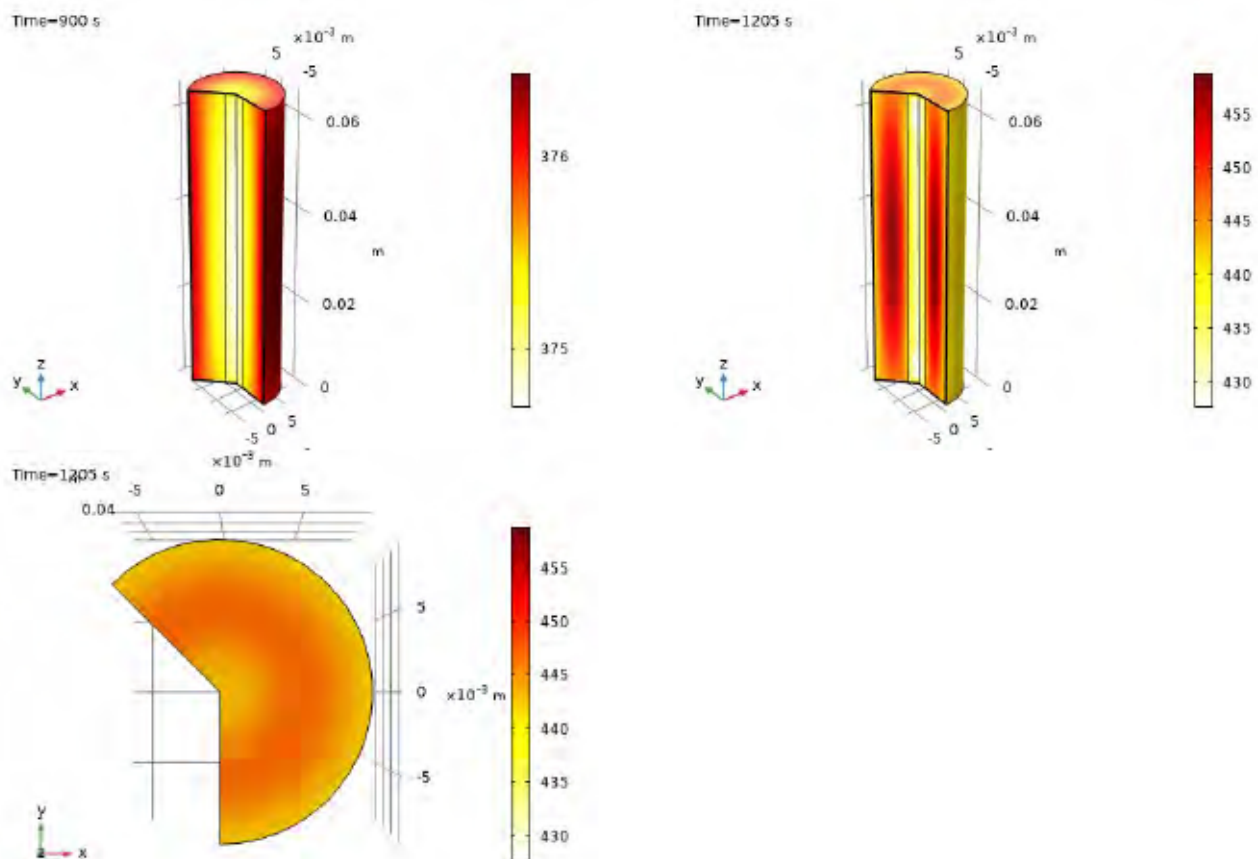


Figura 58. Profilo termico in una cella con catodo LCO inserita in un pacco in thermal runaway

Tuttavia, come si evidenzia dalle ultime immagini (1205 s), una volta raggiunta la temperatura di innesco del TR (sempre intorno ai 390-400 K), l'andamento sopra citato viene interrotto e il calore generato nella parte attiva fa aumentare più velocemente la temperatura interna, rigenerando condizioni simili a quelle viste nello studio precedente relativo alla cella isolata.

Questo andamento generale ha causato effetti significativi sul comportamento della singola cella in esame, modificandone (riducendo) in maniera evidente il tempo necessario all'innesco del thermal runaway.

In Figura 59-Figura 62 sono riportati gli andamenti della temperatura della cella in funzione del tempo per le diverse tipologie di catodo.

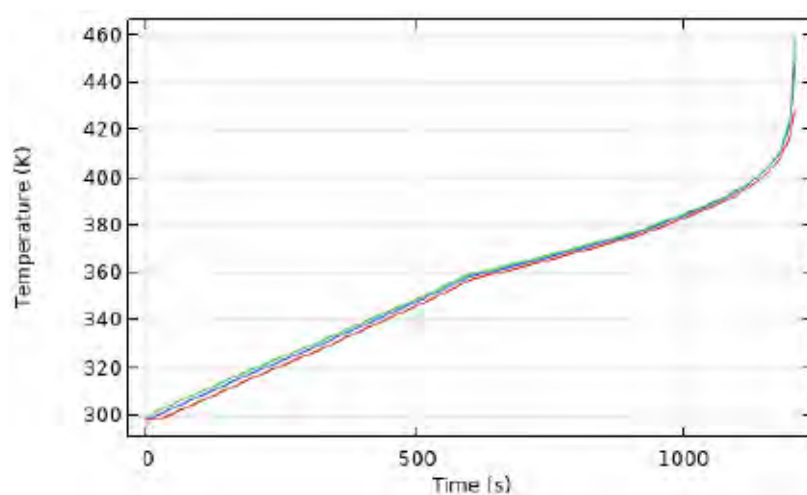


Figura 59. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una cella LCO

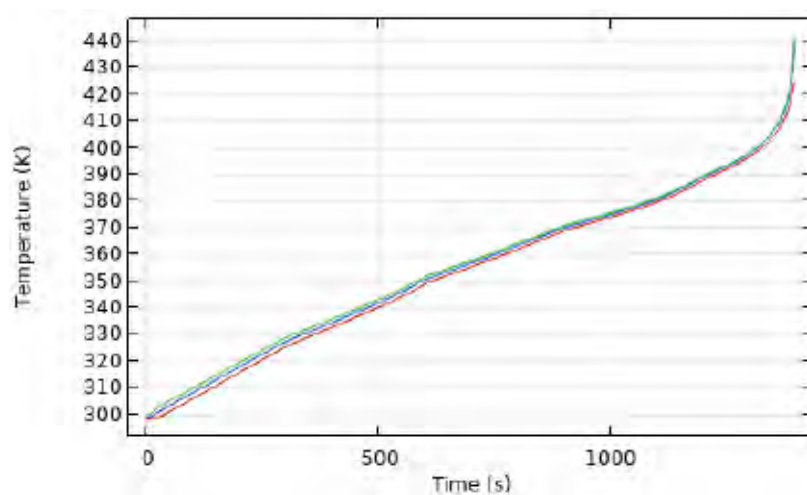


Figura 60. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una cella LFP

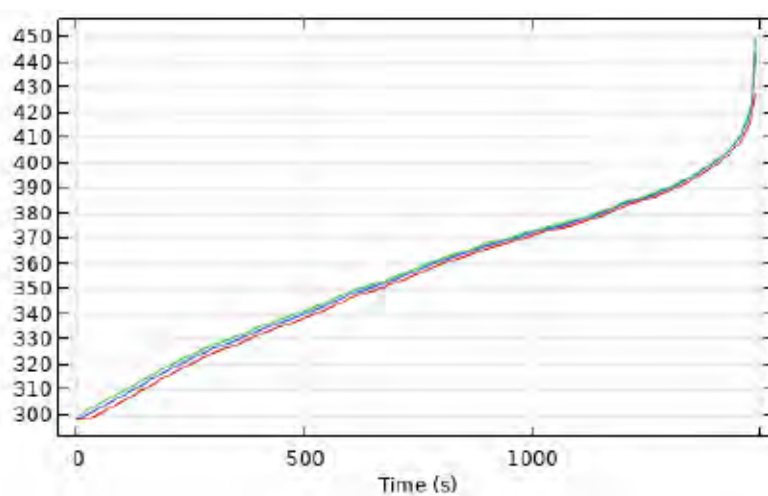


Figura 61. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una cella LMO

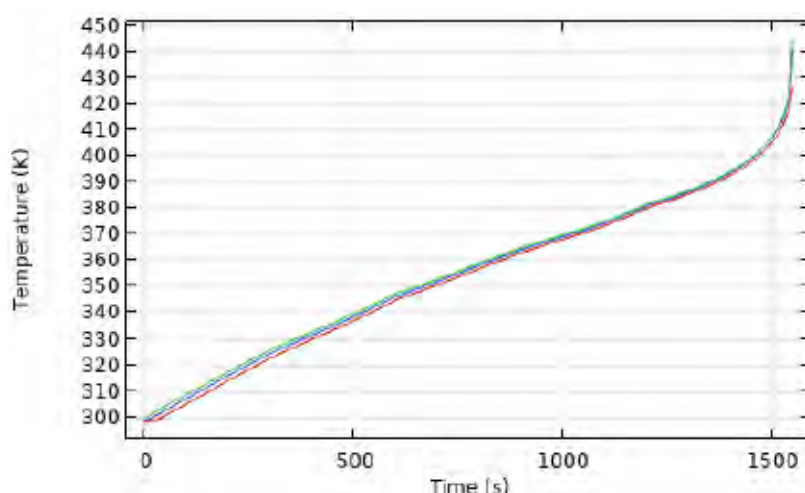


Figura 62. Andamento della temperatura in funzione del tempo in una cella NMC

La prima osservazione che si può derivare dal confronto tra questi andamenti e quelli corrispondenti ottenuti nel caso della singola cella isolata è che, in presenza del flusso termico dall'esterno, il tempo necessario per innescare il thermal runaway è decisamente minore, in conseguenza dell'aumentato calore accumulato nel materiale attivo.

Una seconda osservazione è che la riduzione del tempo di innesco è praticamente la stessa (con l'eccezione del catodo LCO) per tutti i materiali. Questo effetto è probabilmente dovuto al fatto che, sia la temperatura esterna (e quindi il flusso termico), che il materiale che costituisce l'involucro della cella (acciaio) e le sue caratteristiche (spessore e dimensioni) sono gli stessi in tutti e quattro i casi; inoltre, anche le caratteristiche fisiche e termiche (e quindi di conduzione termica del calore) del materiale attivo sono pressoché simili, differendo solo per il catodo, ma non per anodo ed elettrolita.

Come detto sopra, l'unico tipo di cella che subisce una variazione più marcata, con una riduzione del tempo di innesco del thermal runaway di circa 300 s in più rispetto agli altri materiali, è la cella a LCO, che si dimostra ancora una volta quella più critica in termini di sicurezza alla stabilità termica.

Come ultima considerazione, si osserva che la combinazione degli effetti ha reso, in questo caso, la cella con catodo NMC leggermente più stabile delle altre, quindi anche della LFP, con un tempo di runaway di oltre 1500 s, contro poco meno di 1500 per le LFP e LMO.

Riassumendo, i risultati delle simulazioni multifisiche in ambiente *Comsol Multiphysics 5.5*, della risposta termica di diverse celle con diversi materiali catodici nel caso dell'abuso termico di corrente, hanno evidenziato come il materiale più stabile sia il LFP, che ha presentato tempi di innesco più alti rispetto a tutti gli altri materiali; al contrario, il materiale più instabile è risultato il LCO; comportamento intermedio è stato presentato dalle celle a LMO e NMC. Questi dati sono in linea con quanto già riportato nella letteratura tecnico-scientifica.

Nel caso del pacco batterie in cui si ipotizzi una cella in condizioni di thermal runaway, i tempi di innesco dei diversi materiali sono risultati molto vicini tra loro, a causa del fatto che in tali condizioni il flusso termico proveniente dall'esterno risulta preponderante per tutta una parte del processo rispetto al contributo del thermal runaway proveniente dall'interno della stessa cella.

3 Conclusioni

L'attività ricerca condotta ha previsto sia lo studio sperimentale dei singoli componenti della cella mediante analisi calorimetrica DSC e caratterizzazione della soluzione elettrolitica, nonché test di abuso termico su celle singole, sia lo studio modellistico del thermal runaway mediante il software comsol.

Dallo studio delle componenti, materiale anodico e catodico, delle celle agli ioni di litio tramite calorimetro a scansione differenziale (DSC) è stato possibile valutare le temperature e il calore generato dalle reazioni coinvolte nel thermal runaway. Nello specifico, lo studio dei componenti delle celle Li-ione con chimiche differenti (LTO ed LFP) e a diverso stato di carica (SOC) ha mostrato che lo SOC influisce significativamente sul profilo dei termogrammi in genere determinando un valore più alto del calore sviluppato dalla reazione. Per le celle LFP sul materiale anodico, costituito di grafite, le reazioni che vengono osservate sono le reazioni di decomposizione dell'elettrolita. Esse avvengono a temperature superiori a 130°C in un diverso intervallo di temperatura in funzione della quantità di Li presente sull'anodo (SOC) e della composizione dell'elettrolita. Per il catodo LFP si è osservata una buona stabilità termica nell'intervallo di temperature considerato. Nel caso delle celle LTO, l'ossido è altamente attivo e, a causa della sua attività catalitica, l'anodo può partecipare a molti diversi tipi di reazioni con gli elettroliti e creare problemi di instabilità e sicurezza all'interno della cella. In particolare, il contenuto d'acqua all'interno del sistema è un fattore molto critico per quanto riguarda la stabilità della cella LTO. Tracce di acqua possono essere presenti sia all'interno degli elettrodi che dell'elettrolita. Quest'acqua può essere dannosa: l'acqua può causare l'idrolisi del sale LiPF_6 presente nell'elettrolita e, successivamente, può decomporre i solventi dell'elettrolita. Sul catodo delle celle LTO a base di ossido di litio e manganese sono osservate le reazioni di decomposizione del materiale catodico e formazione di ossigeno (max temperatura 255°C) e successiva ossidazione dell'elettrolita.

I dati ottenuti dalle misure DSC sono stati elaborati per ottenere informazioni sulle cinetiche delle reazioni osservate. A titolo di esempio è stata valutata la cinetica della reazione di decomposizione SEI (osservata nell'intervallo 90-120 °C) su celle LNCA, reazione che è il primo stadio che porta ad un processo di autoriscaldamento e allo sviluppo di calore che può indurre al thermal runaway.

La componente più pericolosa, dal punto di vista dell'inflammabilità, delle celle agli ioni di litio risulta essere la soluzione elettrolitica, in quanto composta da carbonati organici altamente infiammabili. Per studiare la composizione di tale soluzione si è proceduto alla separazione dagli altri componenti della cella applicando due distinte tecniche: una separazione con solvente (diclorometano) dalla membrana plastica e una separazione meccanica per centrifugazione dell'intera bobina, una volta estratta dal case. Quindi i due estratti sono stati poi analizzati tramite gascromatografia (GC) accoppiata sia al rivelatore a fotoionizzazione (FID) sia ad un rivelatore a spettrometria di massa (MS). I tempi di ritenzione ottenuti dall'analisi degli estratti sono stati confrontati con i tempi di ritenzione ottenuti, a parità di metodo cromatografico e condizioni del rivelatore, dall'analisi degli standard degli elettroliti puri.

Dal confronto tra i due metodi estrattivi presentati, risulta che nel caso dell'estrazione mediante centrifugazione in tutte le celle sono stati identificati DMC, EMC e EC con il rivelatore FID, mentre con la MS sono stati identificati EC, PC e metilfenil carbonato. L'estrazione con solvente ha permesso di estrarre anche PC dalle celle, inoltre, con la MS è stata osservata una differenza tra le celle LNCA e quelle LTO e LFP: le prime presentano EC e metilfenil carbonato mentre le seconde PC e metilfenil carbonato.

Per quanto riguarda i test su cella singola si è studiato il comportamento di celle LNCA, dal punto di vista del profilo termico e della composizione dei gas emessi, quando sottoposte ad una condizione di abuso termico. Tali prove sono state condotte in un impianto che permette il monitoraggio in tempo reale delle temperature e dei gas emessi con successiva analisi tramite spettroscopia infrarossa di trasformata di Fourier (FT-IR).

Sottoponendo una cella ad un riscaldamento controllato (20-240°C a 10°C/min) in flusso di azoto si è osservato un primo innalzamento della temperatura sulla superficie della cella e l'emissione di gas a temperature dell'ordine di 180°C sulla superficie della cella e innesco del thermal runaway a temperature di circa 220°C. La temperatura massima registrata sulla superficie della cella è di 543°C in pochi secondi e contemporaneamente la massima emissione di gas. Una volta raggiunto il picco massimo, il sistema si raffredda una volta consumato tutto il materiale combustibile (elettrolita). Dallo studio delle emissioni gassose è stato possibile identificare la presenza degli elettroliti, dimetil carbonato (DMC) ed etilene carbonato (EC), del monossido e del biossido di carbonio, del metano e dell'acido fluoridrico. L'acido fluoridrico è stato identificato in tutti gli spettri successivi al venting e la sua produzione è dovuta alla reazione di degradazione dell'esafluorofosfato di litio, sale presente nella soluzione elettrolitica.

Infine, sono state condotte delle simulazioni multifisiche in ambiente *Comsol Multiphysics 5.5*, per analizzare la risposta termica di diverse celle con diversi materiali catodici nel caso dell'abuso termico di corrente. In particolare, le simulazioni sono state effettuate con riferimento a due condizioni di pericolo che affliggono le batterie a ioni di litio: l'innalzamento di temperatura dovuto ad un abuso termico causato da un eccesso di corrente, e le conseguenze dell'esposizione ad un thermal runaway all'interno di un pacco batterie in cui in uno degli elementi costituenti si è già verificato un evento di thermal runaway. I risultati delle simulazioni multifisiche, con diversi materiali catodici nel caso dell'abuso termico di corrente, hanno evidenziato come il materiale più stabile sia il LFP, che ha presentato tempi di innesco più alti rispetto a tutti gli altri materiali; al contrario, il materiale più instabile è risultato il LCO; comportamento intermedio è stato presentato dalle celle a LMO e NMC. Questi dati sono in linea con quanto già riportato nella letteratura tecnico-scientifica.

Nel caso del pacco batterie in cui si ipotizzi una cella in condizioni di thermal runaway, i tempi di innesco dei diversi materiali sono risultati molto vicini tra loro, a causa del fatto che in tali condizioni il flusso termico proveniente dall'esterno risultata preponderante per tutta una parte del processo rispetto al contributo del thermal runaway proveniente dall'interno della stessa cella.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] M.N. Richard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2068
- [4] 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
- [5] A. Du Pasquier, F. Dismas, T. Bowmer, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 145 (2) (1998) 472–477.
- [6] 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.
- [7] C. Lampe-Onnerud, J. Shi, R. Chamberlain, P. Onnerud, "Proceedings of the 16th Annual Battery Conference on Applications and Advances", IEEE, Long Beach, CA, 2001.
- [8] 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.
- [9] P. Röder, N. Baba, K. Friedrich, H.-D. Wiemhofer, "Impact of delithiated Li_0FePO_4 on the decomposition of LiPF_6 -based electrolyte studied by accelerating rate calorimetry", *J. Power Sources* 236 (2013) 151–157.
- [10] 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
- [11] 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
- [12] J. P. Pender, G. Jha, D. H. Youn, J. M. Ziegler, I. Andoni, E. J. Choi, A. Heller, B. S. Dunn, P. S. Weiss, R. M. Penner, C. B. Mullins, "Electrode Degradation in lithium-ion batteries", *ACS Nano* 14 (2), 1243–1295, 2020. doi: 10.1021/acsnano.9b04365
- [13] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, K. Amine, "Performance Degradation and gassing of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ lithium/ion cells, The electrochemical society, 159 (8), 2012.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] LTO Battery Co, "Technical Data Sheet LTO", <https://www.lithium-titanate-battery.com/lto-battery-18650-1300mah-2-4v/>, accesso 18/01/2022.
- [17] LTO Battery Co, "Technical Data Safety Sheet LFP", <https://www.lithium-titanate-battery.com/lithium-iron-phosphate-cell-18650-1300mah-3-2v/>, accesso 18/01/2022
- [18] J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H.E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach, M. Schmidt, *J. Power Sources* 119 (2003) 794–798.
- [19] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.I. Yamaki, *J. Power Sources* 104 (2002) 260–264.
- [20] M. Moshkovich, M. Cojocaru, H.E. Gottlieb, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 84–96.

- [21] 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.
- [22] P. Röder, N. Baba, K. Friedrich, H.-D. Wiemhofer, Impact of delithiated Li₀FePO₄ on the decomposition of LiPF₆-based electrolyte studied by accelerating rate calorimetry, *J. Power Sources* 236 (2013) 151–157.
- [23] Q. Wang, J. Sun, C. Chen, Thermal stability of delithiated LiMn₂O₄ with electrolyte for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 154 (4) (2007) A263–A267.
- [24] P. Russo, R. Bubbico, M.L. Mele, S. Ubaldi “Analisi critica dei modelli di reazione e realizzazione di un apparato sperimentale per lo studio del thermal runaway di celle li-ione”, Report RdS/PTR2020/051, 2021.
- [25] Panasonic Industry, <https://industry.panasonic.eu/energy-and-building/batteries/secondary-batteries/lithium-ion-batteries-europe/aci4001/ncr-18650bd-ncr-18650bd>, accesso 18/01/2022.
- [26] 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.
- [27] Y. Peng, L. Yang, X. Ju, B. Liao, K. Ye, L. Li, B. Cao, Y. Ni, “A comprehensive Investigation on the thermal and toxic Hazard of large format lithium/ion batteries with LiFePO₄ Cathode”, *Journal of hazardous materials*, 381: 120916, 2020.
- [28] W. Bob, “Analysis of Ethylene Carbonate and Ethyl Methyl Carbonate by GC/FID on a Thermo Scientific TraceGOLD TG-35MS Column,” 2012.
- [29] 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.
- [30] G. Puggioni, “Batterie al Litio”, Università degli Studi di Cagliari, 2017.
- [31] A. Melcher, C. Ziebert, M. Rohde, B. Lei, H. J. Seifert, “Modeling and Simulation of the Thermal Runaway in Cylindrical 18650 Lithium-Ion Batteries”, *Proceeding of the 2016 COMSOL Conference in Munich*, 2016.
- [32] A. Melcher, C. Ziebert, M. Rohde, H. J. Seifert, “Modeling and Simulation of the Thermal Runaway Behavior of Cylindrical Li-ion cells – Computing of Critical Parameters”, *Energies* (9), 292, 2016.
- [33] C. F. Lopez, J. A. Jeevarajan, P. P. Mukherjee, “Characterization of Lithium-Ion Battery Thermal Abuse Behavior Using Experimental and Computational Analysis”, *journal of the Electrochemical Society*, 162 (10) A2163-A2173, 2015.
- [34] G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, B. Cao, “Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application”, *Journal of Power Sources* (195) 2393-2398, 2010.
- [35] J. Xu, C. Hendricks, “A Multiphysics Simulation of the Thermal Runaway in Large-Format Lithium-ion Batteries, 18th IEEE ITherm Conference, 2019.
- [36] D.P. Abraham, E.P. Roth, R. Kosteki, K. McCarthy, S. MacLaren, D.H. Doughty, “Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells,” *Journal of Power Sources* (161) 648–657, 2006.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DEC: dietil carbonato

DME: dimetil carbonato

EC: etilene carbonato

EMC: etil metil carbonato

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

PC: propilene carbonato

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 127 pubblicazioni su riviste internazionali e convegni internazionali peer review indicizzate su banche dati (Scopus, H_i=29, citazioni=2533 al 17/03/2022) 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.

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
- Mele M. L., Bracciale M. P., Ubaldi S., Santarelli M. L., Mazzaro M., Di Bari C., Russo P., Thermal abuse tests on 18650 Li-ion cells using a cone calorimeter and cell residues analysis, *Energies*, in revision, 2022.