



Ricerca di Sistema elettrico

Esposizione a fiamma e a calore di celle litio-ione soft-pouch: messa a punto delle prove e sperimentazione di diversi agenti estinguenti

C. Di Bari, E. Rossi, I. Morriello, M. Mazzaro e F. Sacco, S. Constà



ESPOSIZIONE A FIAMMA E A CALORE DI CELLE LITIO-IONE SOFT-POUCH: MESSA A PUNTO DELLE PROVE E SPERIMENTAZIONE DI DIVERSI AGENTI ESTINGUENTI

C. Di Bari, E. Rossi, F. Sacco, S. Constà, I. Morriello (ENEA)
M. Mazzaro (CNVVF, Dirigente responsabile del Nucleo Investigativo Antincendio)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Sviluppo di procedure di prova in grado di prevedere e valutare le situazioni di degrado e/o rischio legati all'uso ed al riuso delle batterie

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 NORME TECNICHE PER LE PROVE DI SHOCK TERMICO	6
2.1 TEST DI STABILITÀ TERMICA	6
2.2 TEST DI SHOCK TERMICO.....	6
2.3 TEST DI SURRISCALDAMENTO	6
2.4 TEST DI ESPOSIZIONE A FREDDO ESTREMO	7
2.5 TEST DI INCENDIO	7
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	14
3.1 PROVE DI ESPOSIZIONE A FIAMMA E DI ABUSO MECCANICO	16
3.1.1 <i>Prove di combustione completa</i>	16
3.1.2 <i>Prove di efficacia degli agenti estinguenti</i>	20
3.1.3 <i>Prove di abuso meccanico</i>	20
4 CONCLUSIONI	26
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27

Sommario

La temperatura massima e minima di funzionamento di una batteria litio-ione, è dichiarata dal costruttore nelle specifiche tecniche, nelle viene individuata la cosiddetta “finestra operativa” [1] definita sulla base della tipologia di celle elettrochimiche impiegate nella sua costruzione. Il riscaldamento di una batteria al di fuori dei range definiti nelle specifiche tecniche, costituisce il cosiddetto Abuso Termico. Diverse possono essere le modalità di raggiungimento di temperature pericolose di una cella o di una batteria, tra le quali:

- esposizione a fiamma o a calore estremo, per esempio dovuto: al contatto con una fiamma (partecipazione al fuoco); all’irraggiamento termico prodotto da un incendio esterno sviluppato in un ambiente fisicamente separato dalla batteria; incendio per cause endogene, di celle adiacenti, nel caso di un pacco batterie (propagazione del fuoco)
- utilizzo in un ambiente caldo, per esempio esposizione al sole estivo, nel quale risulta inibito lo scambio termico del sistema di accumulo con l’esterno, con conseguente accumulo del calore all’interno della batteria
- stazionamento in condizioni di “serra”, per esempio all’interno di un veicolo lasciato al sole; oppure stazionamento in vicinanza di superfici calde, per esempio per batterie di veicoli poste sotto il pianale e esposte al calore dell’asfalto.

Le prove di esposizione a fiamma o a calore estremo di celle litio ione, costituiscono l’oggetto di questo rapporto tecnico. Nascono dalla esigenza di verificare il comportamento all’incendio prodotto da cause esogene, ovvero esaminare lo scenario incidentale di partecipazione al fuoco, e esaminare il comportamento di cellule esposte a temperature estreme quali potrebbero essere quelle prodotte dall’incendio di celle adiacenti (dovuto a cause endogene) e/o loro surriscaldamento oppure incendio di celle compartimentate. Inoltre, queste due tipologie di prova possono consentire di identificare le cause di innesco di un incendio che interessi sistemi di accumulo, separando gli effetti della contaminazione dei prodotti di combustione della fiamma che produce innesco dal caso in cui la fiamma sia il prodotto di autocombustione della cella. A tal fine, sono state eseguite alcune prove sperimentali aventi in primo luogo l’obiettivo di osservare il comportamento di una batteria al litio esposta al fuoco (aumento della fiamma, durata dell’incendio, fenomeni esplosivi, esalazioni, distanze di sicurezza, residui) e in secondo luogo l’obiettivo di sperimentare vari tipi di estinguenti convenzionali (efficacia, rapidità, generazione di vapore, ecc).

Il lavoro svolto, e qui brevemente presentato, ha carattere puramente preliminare data la vastità e complessità del tema, ma assume importanza in quanto inizio di un approccio sistematico e scientifico a una problematica di indiscussa importanza, sia per gli utilizzatori che per gli operatori coinvolti nell’intervento di emergenza.

1 Introduzione

Vengono di seguito riportate le attività eseguite nell'ambito dell'Accordo di Programma; il progetto è: Ricerca di sistema Elettrico, PAR 2016, Progetto Accumulo, Obiettivo: c.2 sviluppo di procedure di prova in grado di prevedere e valutare le situazioni di degrado e/o rischio legati all'uso ed al riuso delle batterie

Le attività previste consistevano in: prove di riscaldamento con aria calda a 600°C; prove di esposizione a fiamma.

I test sono stati condotti su celle singole al litio del tipo *pouch* e sono stati effettuati presso il campo sperimentale antincendio della Casaccia (Impianto FARO), attualmente in fase di *upgrading*, e presso il centro Sperimentale dei Vigili del Fuoco "Capannelle" di Roma. Il lavoro è stato eseguito grazie alla fattiva collaborazione tra il laboratorio DTE PCU STMA che opera da anni sulle prestazioni delle batterie, il gruppo ISER CAS che effettua il pronto intervento per le emergenze del Centro, e la preziosa partecipazione del Gruppo Investigativo Antincendi del Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco, particolarmente interessato al tema, che collabora con Enea grazie a un protocollo di intesa stipulato dagli organi di vertice lo scorso 21 giugno 2017.

Le conoscenze circa la sicurezza dell'impiego delle batterie al litio è purtroppo lacunosa e insufficiente a garantire le dovute condizioni di sicurezza per gli utenti. L'attenzione per il tema della sicurezza è andata nel tempo aumentando parallelamente alla crescente diffusione di queste batterie e al crescere della grandezza (massa, energia accumulata, tensione di esercizio) dell'unità media.

Negli ultimi 10 anni le batterie al litio sono passate dall'utilizzo limitato ai telefoni cellulari, con ricarica settimanale, ai telefoni smartphone (ricarica giornaliera), ai computer portatili di uso intensivo, alle bici elettriche, ai veicoli elettrici, alle installazioni fisse di riserva elettrica domestica, alle grandi installazioni per stabilizzazioni e riserva per la rete elettrica nazionale. In questo panorama di maggiore diffusione alcuni casi eclatanti hanno portato all'attenzione dell'opinione pubblica il problema della sicurezza delle batterie al litio: si ricordi solo il caso del Notebook Samsung Galaxy Note, il caso dei ripetuti principi di incendio nell'aereo Boeing Dreamliner 787, gli incendi delle prestigiose vetture elettriche Tesla.

Si aggiunge inoltre il recente caso incidentale avvenuto nei dintorni di Bruxelles [2], avvenuto a Drogenbos e che ha coinvolto un sistema sperimentale di accumulo dell'energia elettrica prodotta da un sistema eolico costituito da sei tipologie di batterie litio ione, poste all'interno di un container. Tutto il sistema è preso fuoco riversando fino a Bruxelles una nube tossica. Sono corse sei ore per concludere l'emergenza ambientale iniziata alcuni minuti dopo l'incendio.

Le finalità che ci si è posti nell'affrontare questo tema, almeno in questa fase, sono l'acquisizione di conoscenze circa:

- il tempo di mancata reattività della cella in presenza di fiamma;
- le modalità di accesso della batteria all'incendio;
- il tipo di aggravamento dell'incendio;
- il verificarsi di scoppi o lanci di parti ardenti;
- lo sprigionarsi di gas;
- la durata dell'incendio;
- l'efficacia di agenti estinguenti tradizionali;
- il tempo di spegnimento;
- la completezza dello spegnimento;
- il tipo di residui.

2 Norme tecniche per le prove di shock termico

Le prove di esposizione a fiamma o a calore estremo di cella litio ione, si configurano come prove di shock termico. Nascono dalla nostra esigenza di verificare il comportamento all'incendio prodotto da cause esogene, ovvero esaminare lo scenario incidentale di partecipazione al fuoco, e esaminare il comportamento di cellule esposte a temperature estreme quali potrebbero essere quelle prodotte dall'incendio di celle adiacenti (dovuto a cause endogene) e/o loro surriscaldamento oppure incendio di celle corpo compartimentate. Inoltre, queste due tipologie di prova possono consentire di identificare le cause di innesco di un incendio che interessi sistemi di accumulo, separando gli effetti della contaminazione dei prodotti di combustione della fiamma che produce innesco dal caso in cui la fiamma sia il prodotto di autocombustione della cella.

Sull'argomento si cita un lavoro di recente pubblicazione [3] nel quale, sebbene si tratti specificatamente di sistemi di accumulo per l'elettromobilità, si esaminano le norme tecniche esistenti e applicabili ai casi di nostro interesse. In particolare la sezione dedicata ai cosiddetti "test ambientali", è incentrata ad effettuare una rassegna dei test normativi per: stabilità termica, shock termico, surriscaldamento e temperature estreme di freddo e prove di incendio.

L'articolo distingue tra le seguenti tipologie:

1. test di stabilità termica
2. test di shock termico
3. test di surriscaldamento
4. test di esposizione a temperature estremamente fredde
5. test di incendio: test d'esposizione a calore radiante; test di emissione proiettili; test effettuati con dispositivi di riscaldamento a griglia.

Segue una breve descrizione di queste tipologie di test e si rimanda all'articolo per le norme tecniche ivi citate, che comunque verranno passate in rassegna nel corso del prossimo PAR 2017.

2.1 Test di stabilità termica

Questo test [4, 5] valuta la stabilità di una batteria ad una elevata temperatura per identificare la temperatura alla quale inizia il processo di *Runaway* termico. Le modalità di conduzione di questo test sono diverse a seconda del livello al quale viene eseguito: cella, modulo, intera batteria. Per quanto riguarda le celle, la temperatura di cella è aumentata di 5°C per volta e la cella viene mantenuta 30 minuti ad ogni incremento di temperatura, fino a che la temperatura raggiunge 200° al di sopra della massima temperatura operativa della batteria o fino a che non avvenga la rottura catastrofica del dispositivo sotto test (in inglese: *device under test* o DUT).

2.2 Test di shock termico

questo test è progettato per evadere per valutare i cambiamenti nella integrità del dispositivo sotto test dovuti dall'espansione dalla contrazione dei componenti della cella nel caso dell'esposizione a estremi e improvvisi cambi di temperatura, come nel caso di un veicolo che si trova in un garage riscaldato, e le potenziali conseguenze dovute a questo cambiamento. Durante questo tipo di test il dispositivo è esposto a due temperature limite è tenuto ad ogni temperatura limite per un tempo specifico. Le norme esaminate dagli autori pongono come limite superiore la temperatura di 85° e il limite inferiore di prova pari a 60°, praticamente coincidente con il limite superiore della finestra operativa della cella. (Tabella 1)

2.3 Test di surriscaldamento

Il test di surriscaldamento, anche inteso come: cicli di carica scarica rapidi; cicli di carica scarica in assenza del sistema di gestione della temperatura; Di guasto del sistema di controllo della temperatura; test del

sistema di protezione del surriscaldamento. Questi test hanno lo scopo di valutare l'effetto del guasto del controllo della temperatura o del guasto di altri sistemi di protezione che intervengono in caso di surriscaldamento durante le normali operazioni di utilizzo. I parametri di test richiesti dalle norme tecniche sono riassunti in tabella (Tabella 2). In generale per effettuare questo test, il dispositivo di prova caricato al 100% al quale preventivamente è stato disabilitato il sistema di controllo della temperatura, è sottoposto a cicli di carica scarica (ad esempio 20 cicli senza nessuna sosta tra una carica e la scarica). Di conseguenza, la temperatura del dispositivo aumenterà. In accordo con alcuni standard il test deve essere eseguito in un ambiente confinato (o porta campioni chiuso) al fine di valutare l'infiammabilità di ogni materiale che può essere rilasciato dalla batteria durante il test. In questo caso deve essere presente un dispositivo di ignizione per innescare ogni gas infiammabile o vapore che può essere rilasciato durante la prova. O in alternativa deve essere presente un dispositivo per la misura della concentrazione dei gas all'interno dell'ambiente di prova. In altri casi il test si ferma quando: un dispositivo di prova interrompe il ciclo di carica scarica per prevenire l'aumento di temperatura; la temperatura del dispositivo è stabile con variazioni, ad esempio inferiori ai 4° centigradi in due ore; danno del dispositivo del di prova evidente: perdita di elettrolita, rottura del dispositivo di prova, incendio o esplosione.

2.4 Test di esposizione a freddo estremo

Il test è necessario per evidenziare gli effetti dell'esposizione del dispositivo di prova a basse temperature, come per esempio un sistema di accumulo stazionario installato in zone a temperatura molto bassa. A bassa temperatura elettrolita diminuisce la sua conducibilità ionica e l'anodo tende a raggiungere potenziali elevati che possono portare alla formazione di dendriti. La deposizione di atomi di metallo (*metallic plating*) può avere conseguenze sulla sicurezza in quanto la crescita di dendriti può cortocircuitare la cella (cortocircuito interno). Nonostante queste argomentazioni solamente uno standard si interessa di questo argomento, l'USABC:1999 [5].

2.5 Test di incendio

L'obiettivo di queste prove si consegue attraverso l'esposizione di una batteria o di un veicolo ad incendio con la conseguente valutazione del rischio di esplosione. La sorgente del fuoco può essere costituita da con materiale combustibile proveniente sia dal veicolo stesso che da veicoli adiacenti: questo nel caso specifico di veicoli. La stessa problematica riguarda l'incendio di una cella in un pacco batterie e la propagazione a quelle adiacenti. Oppure l'incendio di una batteria e la propagazione a quelle adiacenti. Ed ancora: la propagazione di un incendio a sistemi di accumulo adiacenti o autoveicoli.

Questo test è spesso inteso come "*Fuel fire test*", ma anche: esposizione a calore radiante, incendio di proiettili, simulazione del incendio esterno, esposizione all'incendio simulato di veicoli, esposizione ad alta temperatura, resistenza al fuoco. Si riporta la tabella numero 15 dell'articolo citato, che riassume i parametri di prova previste dalle norme tecniche esaminate (Tabella 3).

Dalle conclusioni tratte dagli autori, si estrapolano i seguenti punti in quanto applicabili a tutti i sistemi di accumulo elettrochimico, stazionario o non, basati sulle tecnologie litio ione. Quanto messo in evidenza, costituisce una testimonianza dello stato dell'arte e un suggerimento per quanto deve essere sviluppato nel futuro prossimo:

- è necessario esaminare la confrontabilità dei risultati di test condotti a livello di cella con test condotti a livello di modulo o di batterie di grandi dimensioni. Ad esempio, è stato dimostrato che la corrente iniziale creata nel test di corto circuito è influenzata dalla dimensione del DUT (device Under test) e dal suo tipo di connessione (cioè parallela o seriale).
- La dispersione in condizioni di prova (ad esempio SOC, temperatura) è piuttosto ampia per la maggior parte dei test (ad esempio sovraccarica, shock termico, cortocircuito). Ciò ha un impatto importante sulla comparabilità dei dati ottenuti utilizzando vari standard, mentre in alcuni casi le differenze nei parametri potrebbero essere dovute a diversi scenari considerati. L'allineamento dei

- parametri è consigliabile per eseguire test equi e equivalenti. Poiché il caso peggiore corrisponde tipicamente al SOC massimo, è logico che il test di abuso venga eseguito in tali condizioni.
- ai fini dell'intervento di emergenza e della sicurezza degli utilizzatori, è necessaria la caratterizzazione delle sostanze messe in caso di incidente: nel nostro caso, a seguito di esposizione a calore estremo o a fiamma. Solo le norme SAE J2464: 2009 [6] , SAE J2929: 2013 [7] e UL 2580: 2013 [8] evidenziano l'importanza di determinare le emissioni tossiche e infiammabili e di fornire procedure di prova adeguate. L'implementazione di analisi specifiche non è ampiamente adottata da altri organismi. Prendendo in considerazione l'importanza di questo problema, è consigliabile che i futuri sviluppi di standardizzazione / regolamentazione concordino test per motivi armonizzati per garantire che i rischi chimici delle batterie per autoveicoli siano valutati in modo appropriato.
 - la messa a punto di linee guida per test di abuso, deve fornire indicazioni chiare e inequivocabili, in modo da rendere riproducibili i test in ogni dove. Ad esempio, dovrebbe essere descritta la strumentazione necessaria, il metodo per impostare il SOC, la eventuale posizione dei sensori di temperatura, la posizione esatta del DUT nei vari test, oltre alla tolleranza minima richiesta per l'apparecchiatura di prova.

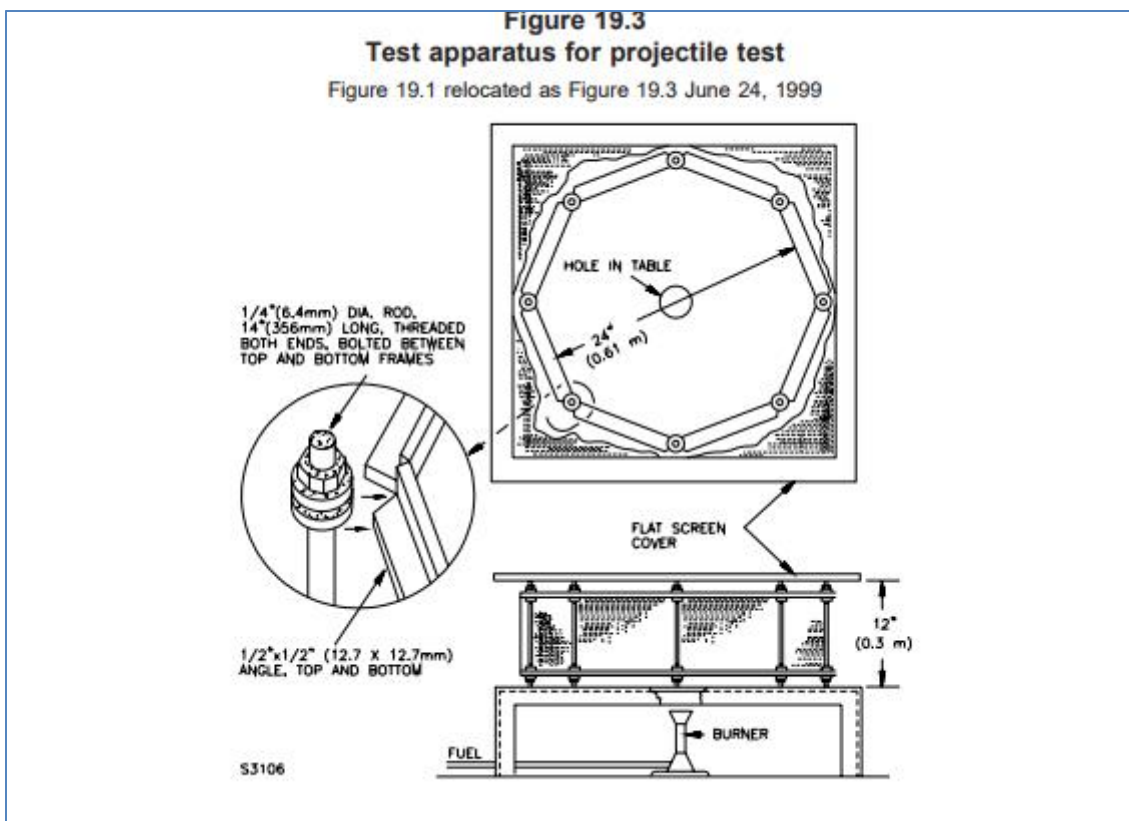


Figura 1. Norma tecnica UL 1642¹. Dispositivo di prova per emissioni di proiettili a seguito di esposizione a fiamma.

¹ UL 1642: "Lithium Batteries".

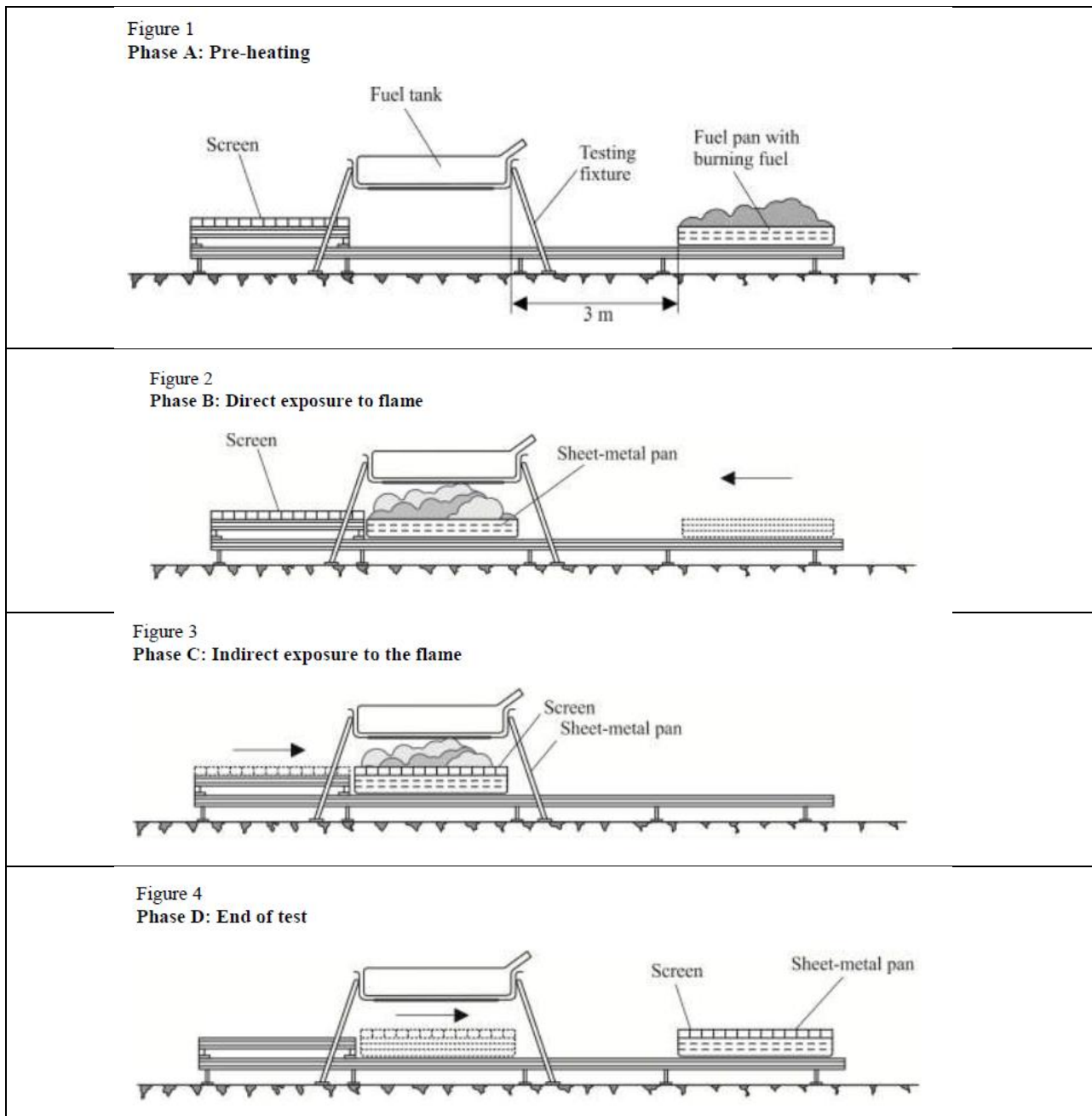


Figura 2. UN/ECE-R34 [9], Annex 5 - Appendix 1 Test of resistance to fire

Tabella 1. Condizioni di test di shock termico a livello di cella (C), modulo (M), pacco batterie (P). [3]

Region of applicability	International				EU and further countries [#]	USA			Korea	India	China	
Thermal Shock parameters	SAE J2464[61]	SAE J2929[66]	ISO 12405-1 (2)(3) ^a [67-69]	IEC 62660-2 (3) ^a [70,71]		UN/ECE-R100.02[62]	UL 2580[63]	USABC[72]	Freedom CAR[65]	KMVSS 18-3[73]	AIS-048[74]	QC/T 743[75]
Level (C,M,P)	C M P	C M P	P	C		C M P	C M P	C M P				
Protection device	Active thermal controls (primary and secondary) disabled		Thermal controls disabled	Without electrical operation	With electrical operation	Protection devices shall be operational	Active thermal controls (primary and secondary) disabled	Thermal controls (primary and secondary) disabled				
		Not defined in UN 38.3 alternative										
T _{max} (°C)	+ 70 ± 2 or ± 5% of reading	+ 70 ± 2 or ± 5% of reading or + 72 ± 2	+ 85 ± 1 ^b	+ 85 ± 2	+ 65 ± 2	+ 60 ± 2	+ 85 ± 2	+ 80				
T _{min} (°C)	- 40 ± 2 or ± 5% of reading		- 40 ± 1	- 40 ± 2	- 20 ± 2	- 40 ± 2	- 40 ± 2	- 40				
Hold time (h)	≥ 1 (C) ≥ 6 (M) ^c (P)	≥ 1 (C) ≥ 6 (M) ^c (P) or ≥ 12 (C > 0.5 kg M, P > 12 kg)	≥ 1 6 (3)	1.5 (T _{min}) 1.83 (T _{max})		6	1.5 (T _{max}) (C) 1.83 (T _{min}) (C) ≥ 6 (M) ^c (P)	Appropriately adjusted (C) ≥ 6 (M) appropriately adjusted (P)	≥ 1 (C) ≥ 6 (M) ^c (P)			
Repetitions	5	5 or 10	5	30		5	30	5				
SOC (% rated capacity)	95-100	95-100% max. normal vehicle operation	50 (HP) 80 (HE)	80 (HEV) 100 (BEV)	60 (HEV) 80 (BEV)	≥ 50% max. operating SOC	80/60 (HEV) 100/80 (BEV) (C)Max. operating SOC (M, P)	50				

Tabella 2. Condizioni di test per surriscaldamento

a livello di cella (C), modulo (M), pacco batterie (P), veicolo (V). [3]

Region of applicability	International				EU and further countries [#]	USA			Korea	India	China
	SAE J2464[61]	SAE J2929[66]	ISO 12405-1 (2)(3)[67-69]	IEC 62660-2 (3)[70,71]		UN/ECE-R100.02[62]	UL 2580[63]	USABC[72]			
Over heat parameters									KMVSS 18-3[73]	AIS-048[74]	QC/T 743[75]
Level (C, M, P, V)	M P	P			C M P V		M P				
Protection device	Active thermal controls (primary and secondary) disabled	Cooling system deactivated			Cooling system deactivated		Active thermal controls (primary and secondary) disabled				
Charge rate	As defined by the manufacturer	Max. normal rate			Steady current that will increase the temperature of cells as rapidly as possible within the range of normal operation defined by the manufacturer		1C	Manufacturer's recommended charge algorithm			
Discharge rate	Rate comparable to the intended application						1C	Rate comparable to a 3 kW constant power rate for entire DUT			
Number of cycles	20						20				
SOC (% rated capacity)	95-100	Max. normal operating SOC					100				

[#]Norway, Russia, Ukraine, Croatia, Serbia, Belarus, Kazakhstan, Turkey, Azerbaijan, Tunisia, South Africa, Australia, New Zealand, Japan, South Korea, Thailand and Malaysia.

Tabella 3. Condizioni di test per esposizione all'incendio, a livello di cella (C), modulo (M), pacco batterie (P), veicolo (V). [3]

Region of applicability	International					EU and further countries [#]	USA			Korea	India	China
Fire parameters	SAE J2464[61]	SAE J2929[66]	ISO 12405-1 (2)[67,68]	ISO 12405 (3)[69]	IEC 62660-2 (3)[70,71]	UN/ECE-R100.02[62]	UL 2580[63]	USABC[72]	Freedom CAR[65]	KMVSS 18-3[73]	AIS-048[74]	QC/T 743[75]
Level (C,M, P, V)	M P	P		P V ^a		C M P V	C M P	C M P		P		
Heat source	Radiant heat	Flame		Flame		Flame	Flame	Radiant heat		Flame		
Set-up	Cylindrical metallic fixture	Wire mesh screen (Fig. 4a)		Grating table (Fig. 4b)		Grating table (Fig. 4b)	Wire mesh screen or floor perimeter (C) ^b (Fig. 4a) Floor perimeter (M, P)	Cylindrical metallic fixture	Cylindrical fixture	Not specified		
T _{max} (°C)	890 °C	To be defined by responsible testing organisation		Not specified		Not specified	590 °C	890 °C		890–900 °C		
Holding time at T _{max}	10 min			70 s		70 s	20 min	10 min		2 min		
SOC (% rated capacity)	100			> 50% normal operating range (HP) Max. SOC at normal operation (HE)		> 50% max. operating SOC	Fully charged (C) Max. operating SOC (M, P)	≥ 80	100	Max. operating range of a vehicle or 80% SOC		

[#]Norway, Russia, Ukraine, Croatia, Serbia, Belarus, Kazakhstan, Turkey, Azerbaijan, Tunisia, South Africa, Australia, New Zealand, Japan, South Korea, Thailand and Malaysia.

a. The vehicle body may be included.

b. The overall dimensions of the projectile test aluminium test screen may be increased to accommodate cells with dimensions larger than 127 mm (5 in.), but shall not exceed a distance of 305 mm (12 in.) from the cell in any direction.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

Le attività relative all'esposizione a calore e a fiamma di batterie Litio-ione, sono state sperimentate presso l'Impianto FARO del CR Casaccia dal personale ENEA, grazie alla fattiva collaborazione del servizio di Pronto intervento del Centro ricerche. Nell'ambito dell'Accordo di collaborazione tra Enea Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco, è stato possibile effettuare numerose prove, coordinate dal Nucleo Investigativo Antincendio, presso il Centro Sperimentale di Capannelle ed effettuate dal personale CNVVF congiuntamente con il personale ENEA.

L'impianto FARO (Figura 3) è stato implementato attraverso la messa a punto di un braciere a 3 ugelli, con adduzione del gas combustibile GPL e una vasca di contenimento dei reflui. E' l'impianto DETONAT, attualmente collocato in una struttura antiproiettile. L'impianto è dotato di telecamera ad alta velocità di acquisizione e di una Termocamera T450SC (acquisiti con i fondi della ricerca del sistema). L'impianto è attualmente nella sua forma base e ed è in corso di implementazione (Figura 4) per le prove di esposizione a fiamma. Per le prove di esposizione ad alta temperatura (circa 600 °C) è in corso la realizzazione di un sistema di "sostegno" di una pistola ad aria calda commerciale: il sistema non è ancora stato collaudato.

E' in corso un up-grade della logistica e delle attrezzature tecniche, che consiste in un set di tre moduli abitativi prefabbricati: il primo modulo (Figura 5) servirà per realizzare la sala controllo e gestione prove e contemporaneamente sarà luogo per riunioni, valutazione delle prove, stazionamento per gli osservatori, completa di servizi igienici; il secondo modulo servirà come spogliatoio per gli operatori addetti alle prove e allo spegnimento delle fiamme e a magazzino di materiali e attrezzi; il terzo locale sarà una zona tecnica sperimentale specializzata per le prove e l'addestramento all'impiego di autorespiratori nel caso di intervento in locali chiusi in cui sia presente un incendio di batterie litio-ione da estinguere (simulazione di intervento in locali di categoria C6 o garage dove siano installati sistemi di accumulo asserviti a sistemi fotovoltaici domestici, sistemi di ricarica per veicoli elettrici o siano presenti veicoli elettrici in stazionamento).

Dopo alcune prove preliminari effettuate in Casaccia anche in presenza di personale del CNVVF, si è deciso di proseguire i test presso le strutture di Capannelle, all'interno delle quali è stata effettuata una sessione di prova lo scorso 1 agosto 2017, costituita da 15 prove.

Tutte le prove sono state effettuate su celle EiG C020, provenienti da un sistema di accumulo realizzato da ENEA per la funicolare di Bergamo, sulle quali sono stati incentrati studi sulla sicurezza precedenti e caratterizzazione ex-ante e post effettuata dall' Università "La Sapienza" di Roma [10] ai fini della messa a punto di tecniche analitiche da utilizzare su celle di interesse automotive. Le caratteristiche delle celle sono riassunte in Figura 6.



Figura 3. Impianto FARO

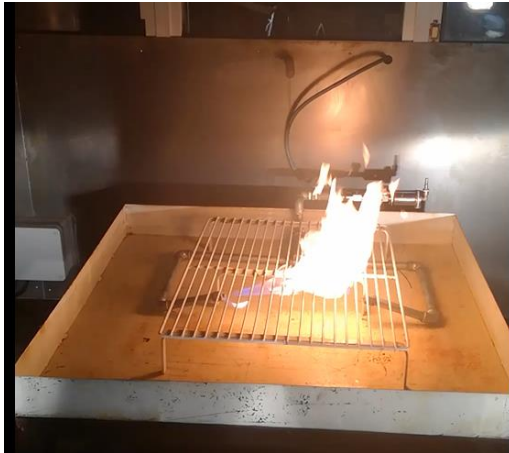


Figura 4. Braciere a tre ugelli

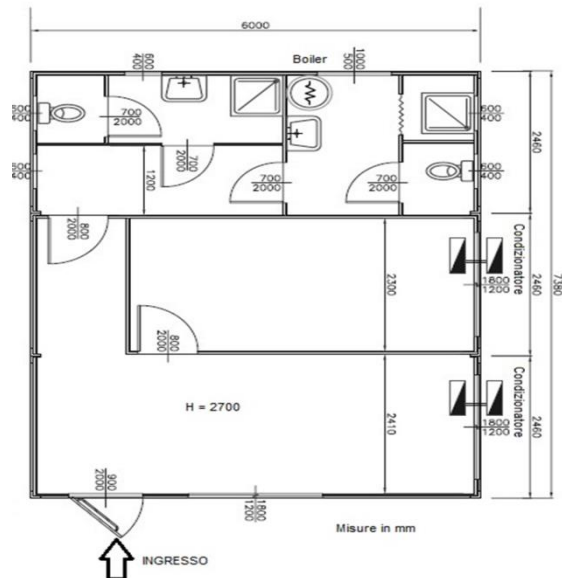


Figura 5. Impianto FARO: nuova sala controllo in allestimento



		EIG C020 soft pouch
<u>Caratteristiche elettriche</u>	Tensione nominale	3,65 V
	Energia specifica	Wh/kg 175
	Voltage Limits	Charge: V 4,15 Discharge: V 3,0 (Raccomandato)
<u>Dimensioni fisiche</u>	Forma	A bustina
	Diametro	-
	Altezza	mm216 x mm 130
	Peso tipico	kg 0,425
	Volume	-
<u>Informazioni sulla Composizione chimica</u>	Anodo	Grafite
	Catodo	A base di ossido di Nichel
	Elettrolita	Miscela di carbonati organici e LiPF6

Figura 6. Caratteristiche delle celle EIGC020 (fuori produzione dal 2017)

3.1 Prove di esposizione a fiamma e di abuso meccanico

Presso il centro dei VVF di Roma (Capannelle) è stata allestita una zona di prova avente un braciere alimentato a gas GPL con un supporto per la posa della cella in osservazione. Le celle al litio ione sono state fornite da un pacco usato di produzione EiG. Le celle erano ancora in buone condizioni; lo stato di carica non è stato controllato poiché ritenuto influente ai fini della risposta all'incendio.

Le prove sono state riprese da una videocamera tradizionale e da una termocamera FLIR T450 SC. Dai residui sono stati prelevati alcuni campioni per la successiva analisi chimica.

Sono state eseguite 15 prove, contraddistinte da (Tabella 4): numero della prova, ora di inizio, durata, tipologia, tempo di estinzione, note.

Il braciere, di forma circolare, era dotato di ugello alimentato da gas e da una vasca di raccolta (Figura 7). Dopo il posizionamento della cella, veniva accesa la fiamma configurando l'esposizione diretta a fiamma. L'erogazione del gas combustibile veniva sospesa non appena era evidente l'inizio della propagazione della fiamma al dispositivo in prova.

Tabella 4. Tabella riassuntiva prove

1	9:08	1:55	Combustione completa		
2	9:26	2:23	Combustione completa		
3	9:37	2:18	Combustione. Taglio su parte superiore		
4	9:52	3:01	Estinzione con CO2:	15 secondi	Incompleta
5	9:50	2:02	Estinzione con schiuma	10 secondi	
6	10:06	3:12	Estinzione con acqua nebulizzata	50 secondi	Nube di gas
7	10:13	2:20	Estinzione con acqua liquida	20 secondi	Nube di gas
8	10:17	2:56	Estinzione con polvere	13 secondi	
9	10:37	0:54	Urto con maglio perforante		
10	10:40	0:02	Preparazione		
11	10:43	0:11	Risultato dell'impatto		
12	10:45	0:51	Prova di piegatura		
13	10:53	0:12	Esito di schiacciamento da martellamento		
14	10:55	0:11	Esito da danni ripetuti		

3.1.1 Prove di combustione completa

Le prime 3 prove hanno avuto lo scopo di prendere conoscenza del tempo di innesco della combustione, dell'aumento di fiamma dovuto alle combustione delle parti attive della cella, la presenza di fenomeni come rigonfiamenti, emissioni di gas, esplosioni, eiezione di parti incandescenti. In Figura 7 si mostra l'allestimento del braciere.

Da Figura 8 a Figura 11, si presentano alcuni fotogrammi delle riprese video relative alla combustione completa. In particolare, a fronte del riscaldamento con la fiamma dal basso, la cella inizia ad emettere gas/vapori (probabilmente solo solvente) combustibili che trovano le condizioni per dare origine al fuoco (Figura 8). La fiamma aumenta e investe tutta la superficie esterna della cella (Figura 9) per provocarne il rigonfiamento (Figura 10) e l'apertura (Figura 11), con termine dell'incendio.

La cella, al suo interno, è costituita da strati di materiale attivo, come si può vedere dalle immagini relative alla apertura in glow-box effettuata dal gruppo del prof. Bacaloni [10] all'interno della collaborazione che lo ha visto effettuare la caratterizzazione di celle EiG C020 ex-ante e post incidente (Figura 12): nelle immagini si riconoscono i terminali tra i quali è presente un dispositivo di *venting* della cella, costituito da un indebolimento della saldatura della parte esterna della cella ("coffee bag"): la Figura 8 sembra mostrare la fuoriuscita dei gas proprio dalla zona tra i terminali.

Nelle figure successive, per le prove di combustione completa, si presentano i risultati della ripresa con Termocamera. In Figura 13 si presentano alcuni fotogrammi della ripresa effettuata con fondo scala 150°C:

la massima “violenza” delle fiamme, con il totale coinvolgimento della cella, avviene dopo circa 1m32s dall’inizio della prova; la fiamma si estingue dopo quasi 5 minuti. Le temperature massime sono superiori a 150°C.

In Figura 14 si presentano le immagini iniziali della Prova n.3 (combustione completa e compressione) per la parte che riguarda le prime fasi della combustione, identica agli esperimenti 1 e 2. La termocamera, in questo caso, è stata settata con fondo scala libero- Le temperature massime raggiunte a 1m18s , poco prima del totale coinvolgimento della cella, è di 587 °C.

E’ in corso l’elaborazione puntuale dei filmati (telecamera e termocamera) relativi a tutte le prove di combustione effettuate..



Figura 7. Allestimento del braciere



Figura 8. Emissioni di gas e accensione della fiamma



Figura 9. Innesco dei vapori con formazione di fiamma



Figura 10. Estensione incendio a tutta la cella



Figura 11. Conclusione dell'incendio

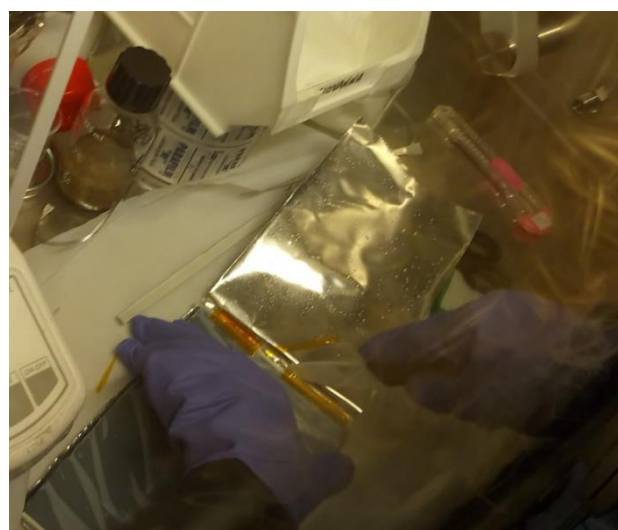
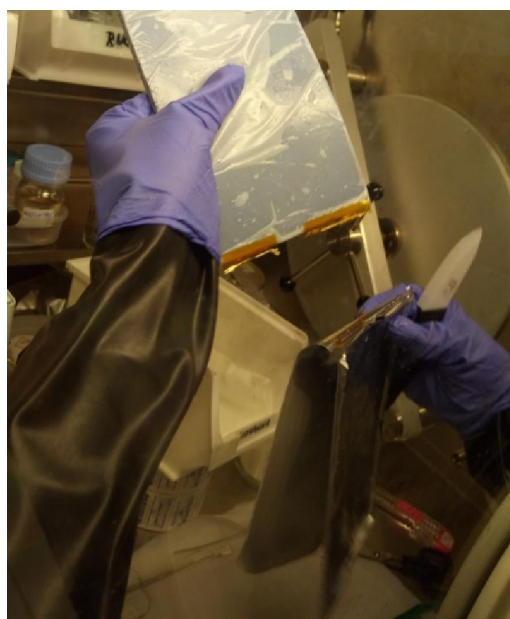


Figura 12. Apertura cella EiGC020

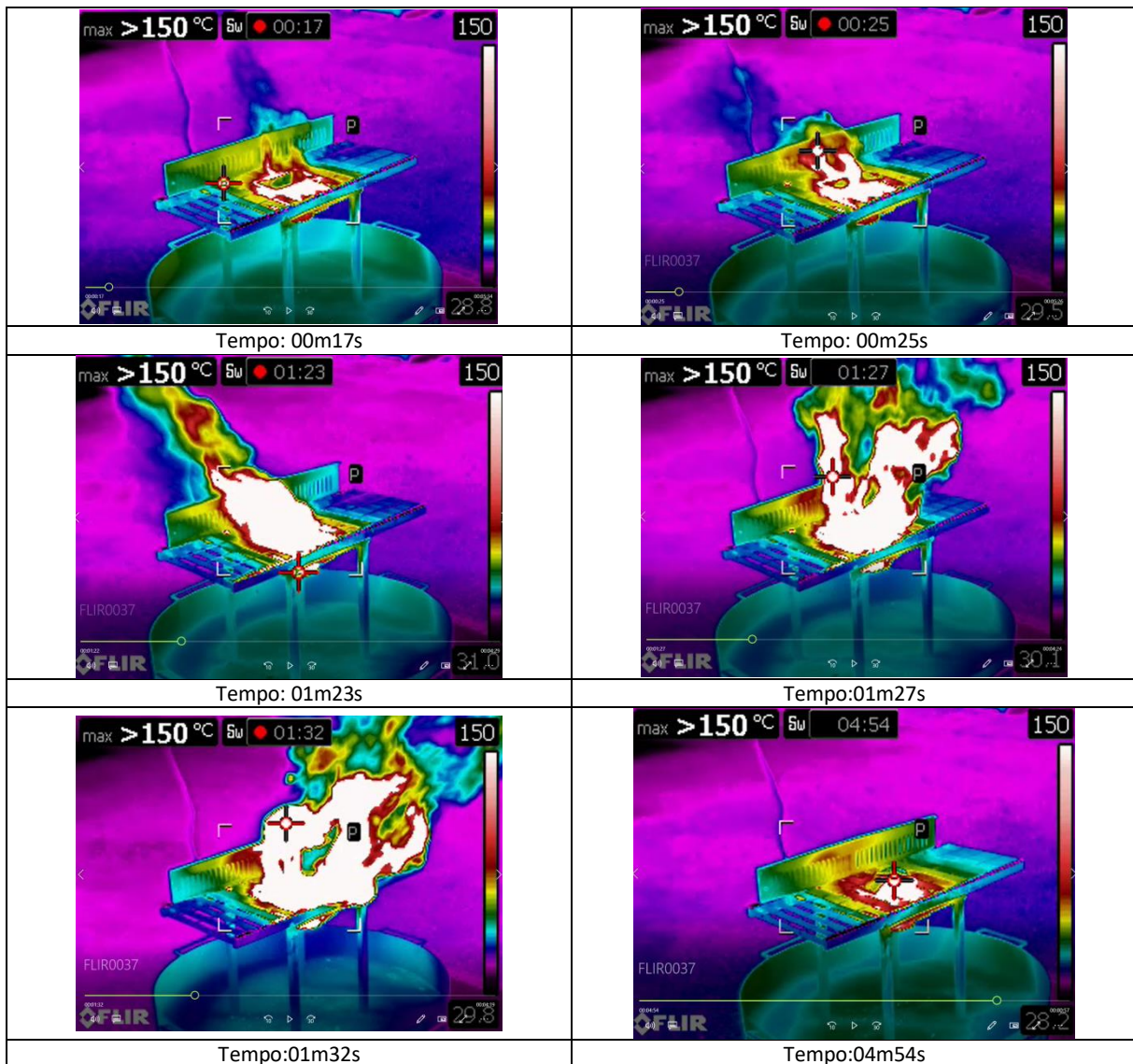


Figura 13. Combustione completa (Durata: 5m51s)

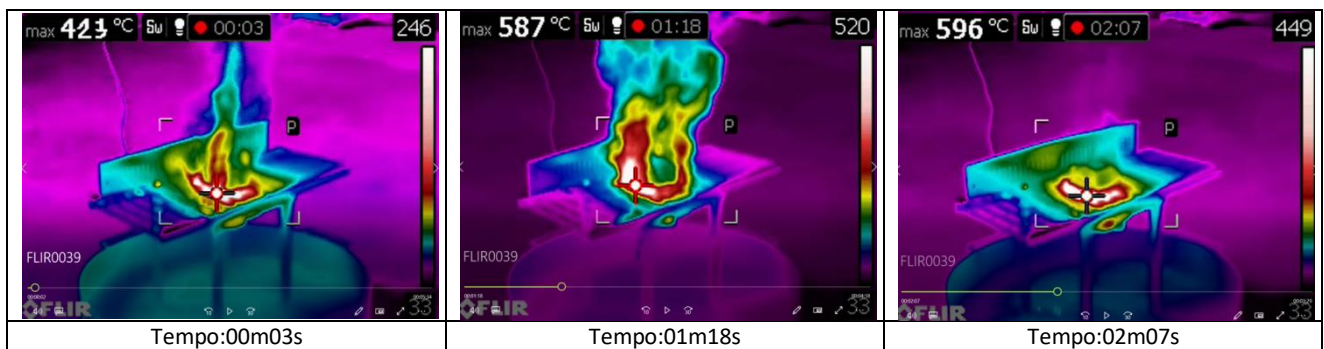


Figura 14. Combustione e compressione (Durata: 5m36s)

3.1.2 Prove di efficacia degli agenti estinguenti

Sono state eseguite n° 5 prove di utilizzo di normali estintori al fine di constatare la idoneità di ognuno di raggiungere lo scopo.

Come per le prove di combustione completa, le celle sono state riscaldate dal sistema a fiamma e portate all'incendio. Una volta avviata vivacemente la combustione della cella è stata interdetta l'erogazione di gas al bruciatore e si è provveduto all'approccio tradizionale all'incendio da parte di un operatore addestrato fornito di estintore portatile leggero.

Gli esiti di queste prove possono essere così riassunti:

- La **CO₂** sembra spegnere la fiamma ma lascia un focolaio che perdura a lungo sotto le ceneri (Figura 15).
- L'**acqua nebulizzata** sembra inizialmente inefficace, poi lentamente spegne la fiamma ma provoca una intensa nube di vapore e gas (Figura 16)
- L'estinzione con **acqua liquida** spegne velocemente e completamente la fiamma ma produce una nube di vapore e gas che toglie la visuale e può intimorire l'operatore inesperto (Figura 17)
- La **schiuma** effettua una estinzione veloce, completa e pulita.
- L'**estinzione con polvere** è efficace e completa. Sporca la scena e provoca riduzione di visibilità. Nella prova la cella è stata spinta dal getto ed è caduta a terra (Figura 18).

Per la prova con ACQUA NEBULIZZATA si presentano le termografie (Figura 19).

Per la prova con ESTINTORE A POLVERE, si presentano alcune immagini della sequenza di estinzione (Figura 20 e Figura 21).

3.1.3 Prove di abuso meccanico

Nella stessa sessione di prove, al solo scopo di avere qualche informazione di massima, si è proceduto ad effettuare alcune prove di abuso meccanico. Le prove eseguite sono state le seguenti:

1. Perforazione con un maglio.
2. Piegatura a 180 gradi.
3. Prova di schiacciamento.

La prova di perforazione è stata eseguita con maglio da 4 kg cadente da 2 metri. Il maglio recava una lama tagliente a triangolo che ha trapassato la cella. La prova ha prodotto un inizio di combustione evidenziato da una leggera fuoriuscita di fumo dalla lacerazione. (Figura 22 e Figura 23).

La prova di piegatura è stata condotta costringendo la cella ad aderire sulla superficie di un tubo del diametro di 80 mm. La prova ha prodotto la fuoriuscita di fumo dalle parti interessate alla deformazione. La circostanza che la cella fosse non carica opportunamente ha di certo influenzato l'esito di questa prova. (Figura 24 e Figura 25).



Figura 15. Estinzione a CO2. Ripresa di combustione di una parte della cella



Figura 16. Estinzione ad acqua nebulizzata



Figura 17. Estinzione ad acqua liquida



Figura 18. Estinzione con polvere

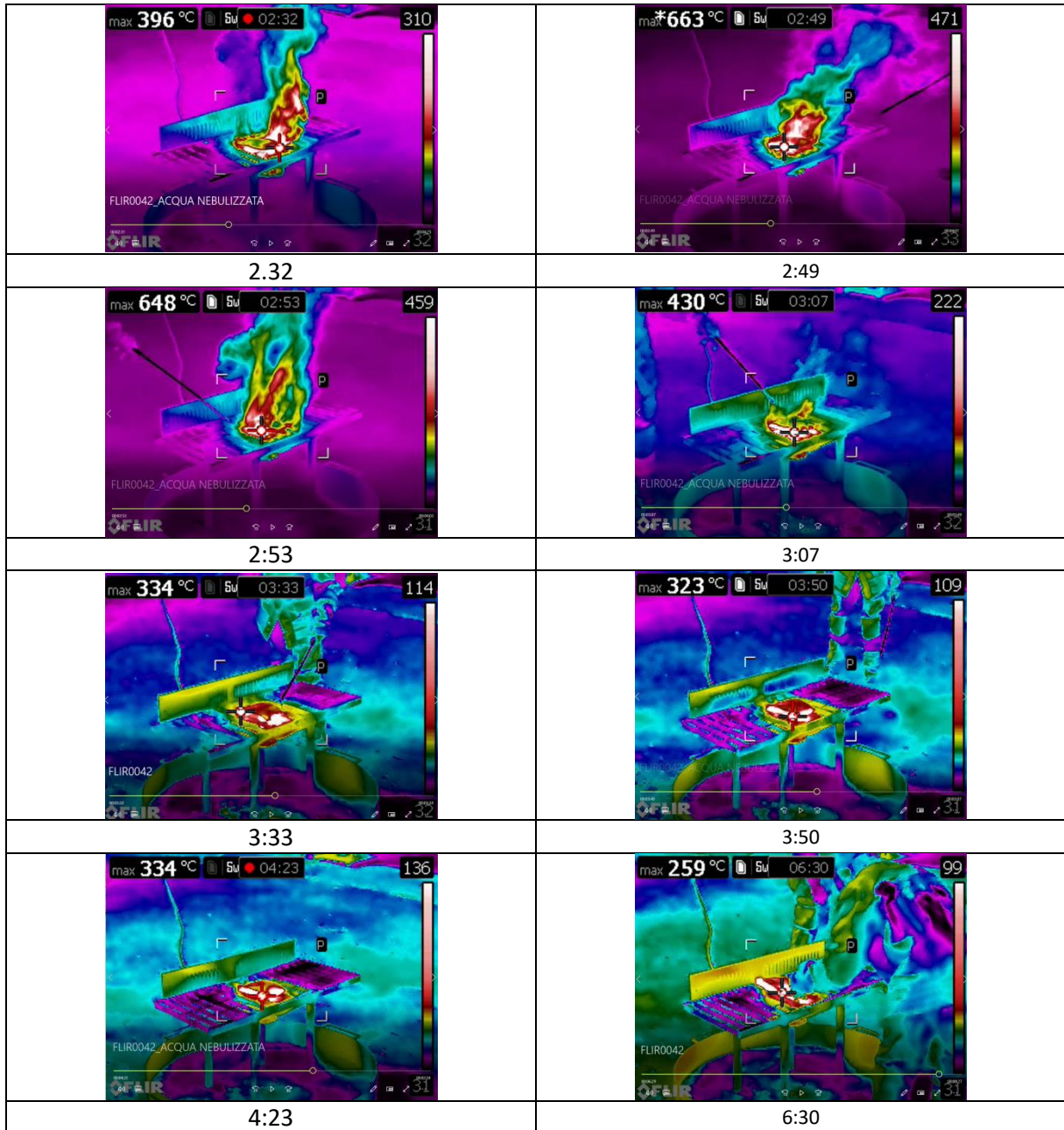


Figura 19. Estinzione con acqua nebulizzata (Durata filmato 6m56s)



Figura 20. Prova estinzione con polvere: prima dell'estinzione

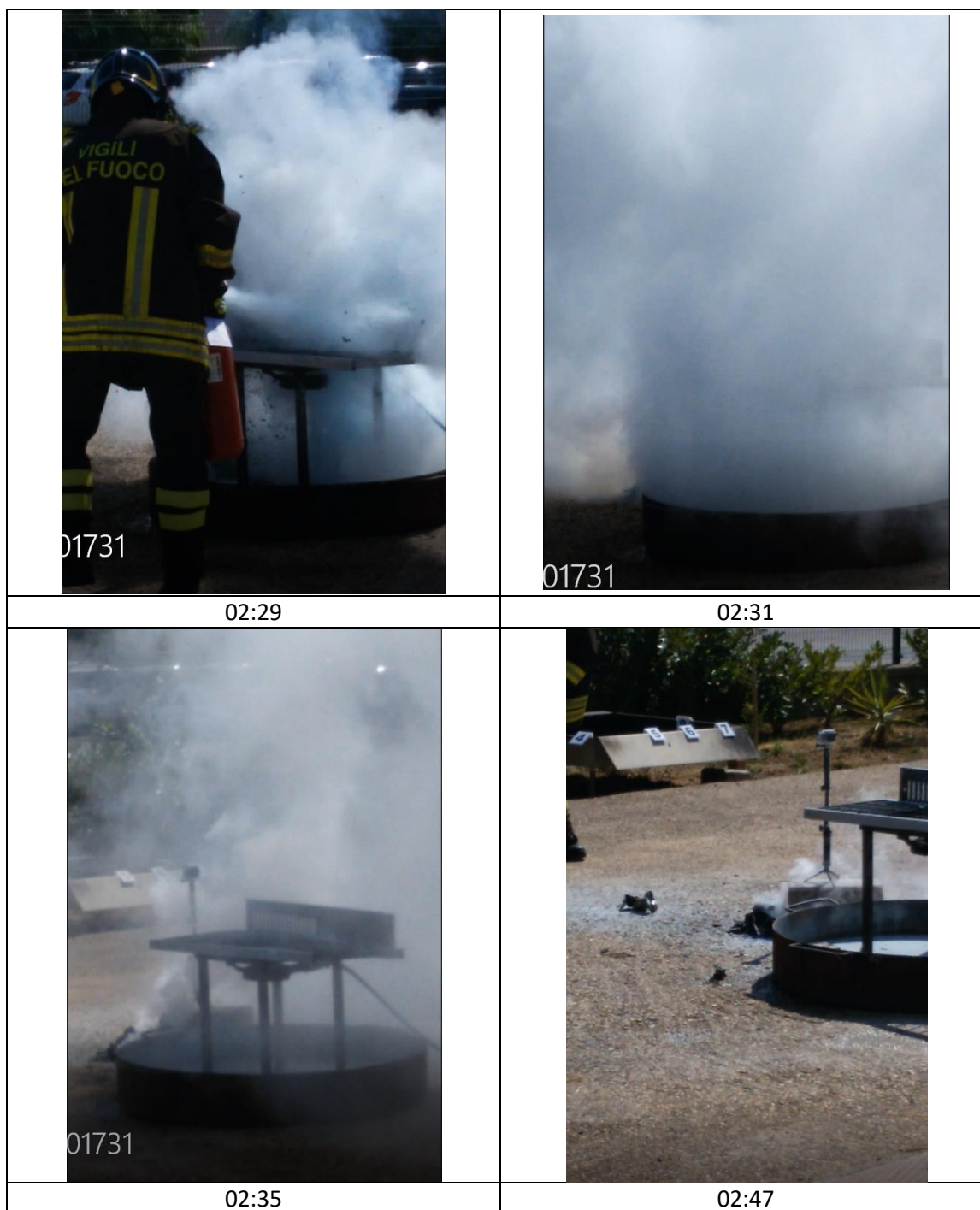


Figura 21. Prova estinzione con polvere: estinzione e termine prova



Figura 22. Prova di perforazione



Figura 23. Dettaglio



Figura 24. Preparazione della prova di piegatura
(*bending*)



Figura 25. Prova di piegatura

4 Conclusioni

Le prove effettuate, lungi dal voler rivestire un ruolo di esaustività e precisione scientifica, costituiscono comunque una preziosa esperienza di osservazione dei fenomeni macroscopici legati all'incendio delle batterie al litio. Lo studio dell'incendio, propedeutico per la sua estinzione, non può prescindere dalla osservazione sistematica di ciò che accade: tempo di innesco, velocità di combustione, efflussi gassosi, eiezioni, esplosioni, ritorno di fiamma, ecc.

La collaborazione con il CNVVF ha permesso una sinergia di competenze e materiali che consente lo studio teorico e sperimentale nel migliore dei modi. La conoscenza delle batterie di ENEA si coniuga con le tecniche di estinzione tipiche dei VVF, creando i presupposti per la realizzazione di un patrimonio di conoscenze unico e insostituibile per il raggiungimento della perfetta sicurezza operativa delle batterie al litio.

Le prove hanno fornito indicazioni importanti: dinamica della propagazione della fiamma, efficienza estinguente di schiuma e polvere, scarsa utilità di CO₂ e acqua nebulizzata, esigenza del raffreddamento delle parti, controllo prolungato dopo l'estinzione, presenza inevitabile di nube gassosa. Tutto ciò si riferisce a un solo tipo di celle e saranno ripetute dopo la misurazione dei parametri elettrici (Tensione e SOC) in vari stati di carica, fino a raggiungere il SOC 100%; ulteriore, e di gran lunga maggiore, lavoro deve essere compiuto per estendere le conoscenze ad altre tipologie di celle (prismatiche, cilindriche) ed altre composizioni chimiche (p.e. ferro-fosfato). A seguito della caratterizzazione del fuoco, sarà possibile estendere le prove a sistemi di accumulo più grandi (aumento di scala), prima aumentando la quantità di materia presente, per poi arrivare a studiare sistemi di accumulo di interesse commerciale. Si concorda con quanto espresso da Ruiz e atri [3] nelle conclusioni del loro studio sulle norme tecniche: "la messa a punto di linee guida per test di abuso, deve fornire indicazioni chiare e inequivocabili, in modo da rendere riproducibili i test in ogni dove. Ad esempio, dovrebbe essere descritta la strumentazione necessaria, il metodo per impostare il SOC, la eventuale posizione dei sensori di temperatura, la posizione esatta del DUT nei vari test, oltre alla tolleranza minima richiesta per l'apparecchiatura di prova."; "è necessario esaminare la confrontabilità dei risultati di test condotti a livello di cella con test condotti a livello di modulo o di batterie di grandi dimensioni."

L'affiancamento, iniziato nel corso del PAR 2016, di esperti di analisi chimica ed igiene industriale, risulta fondamentale sia per una migliore organizzazione delle prove che per la caratterizzazione degli effluenti: gas, vapori, particolato aerodisperso, solidi. Anche qui si concorda con quanto espresso da Ruiz e atri [3] nelle conclusioni del loro studio sulle norme tecniche: "ai fini dell'intervento di emergenza e della sicurezza degli utilizzatori, è necessaria la caratterizzazione delle sostanze messe in caso di incidente: nel nostro caso, a seguito di esposizione a calore estremo o a fiamma. Solo le norme SAE J2464: 2009 [6], SAE J2929: 2013 [7] e UL 2580: 2013 [8] evidenziano l'importanza di determinare le emissioni tossiche e infiammabili e di fornire procedure di prova adeguate."

5 Riferimenti bibliografici

1. Cinzia Di Bari e Vincenzo Sglavo, "BATTERIE LITIO-IONE: SULLA CATENA DEGLI EVENTI TERMICI CHE PUÒ CONDURRE A ESPLOSIONE ED INCENDIO". Report RdS/PAR2015/200, Settembre 2016
2. <https://wind-watch.org/news/?p=85416>
3. V.Ruiz, A.Pfrang, A.Kriston, e altri: "A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles". Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 81, Part 1, January 2018, Pages 1427-1452.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.195>
4. Doughty DH, Crafts CC. SAND 2005–3123: freeDomCAR electrical energy storage systems abuse test manual for electric and hybrid electric vehicle applications; 2005.
5. Unkelhaeuser T, Smallwood D. SAND99-0497-USABC: United States advanced battery consortium electrochemical storage system abuse test procedure manual; 1999.
6. SAE J2464: "Electric and Hybrid Electric Vehicle Rechargeable Energy Storage System (RESS) Safety and Abuse Testing". 06-nov-09
7. SAE J2929: "Safety Standard for Electric and Hybrid Vehicle Propulsion Battery Systems Utilizing Lithium-based Rechargeable Cells". 11-feb-13
8. UL 2580: "UL STANDARD FOR SAFETY BATTERIES FOR USE IN ELECTRIC VEHICLES"
9. UN/ECE-R34, Addendum 33: Regulation No. 34: Concerning the Adoption of Uniform Technical Prescriptions for Wheeled Vehicles, Equipment and Parts which can be Fitted and/or be Used on Wheeled Vehicles and the Conditions for Reciprocal Recognition of Approvals Granted on the Basis of these Prescriptions. Supplement 4 to the 02 series of amendments - Date of entry into force: 26 July 2012
10. A. Bacaloni, M.A. Navarra, S.Insogna, G. Maresca: "Sistemi di accumulo Litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico- analitica di sostanze chimiche residue da prove di abuso. ". Report RdS/ PAR2016/XXX. Settembre 2017