



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione di procedure di prova di *overvoltage* e cortocircuito su sistemi di accumulo litio-ione

C. Di Bari, E. Rossi, S. Constà, F. Sacco

DEFINIZIONE DI PROCEDURE DI PROVA DI OVERVOLTAGE E CORTOCIRCUITO SU SISTEMI DI ACCUMULO LITIO-IONE

C. Di Bari, E. Rossi, S. Constà, F. Sacco (ENEA)

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

Si ringraziano per la collaborazione realizzazione delle prove sperimentali e per il loro lavoro: Stefano Constà e Francesco Sacco del Laboratorio DTE PCU STMA; Ilario Morriello e tutta la squadra di Pronto Intervento del CR Casaccia. Si ringraziano anche i loro responsabili: Giovanni Pede (DTE PCU STMA) e Nicola Ranieri (ISER CAS).

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 DEFINIZIONI E CONSIDERAZIONI PROPEDEUTICHE.....	6
1.1 LEGGERE UNA SPECIFICA TECNICA	6
1.2 CORTO CIRCUITO ESTERNO E CORTO CIRCUITO INTERNO.....	10
1.2.1 <i>Corto circuito interno dovuto ad abuso o uso erraneo</i>	11
1.2.2 <i>Corto circuito interno dovuto a difetti di fabbricazione</i>	11
1.2.3 <i>Corto circuito interno dovuto alla formazione di dendriti</i>	12
1.2.4 <i>Corto circuito interno spontaneo</i>	13
1.3 OVERCHARGE.....	14
2 NORMATIVA INTERNAZIONALE SULLE PROVE DI ABUSO ELETTRICO	15
2.1 PROVE DI CORTO CIRCUITO ESTERNO	15
2.2 PROVE DI CORTOCIRCUITO INTERNO	18
2.3 PROVE DI SOVRACCARICA/SOVRASCARICA (OVERCHARGE/OVERDISCHARGE TEST)	20
2.3.1 <i>Sovra-carica</i>	20
2.3.2 <i>Sotto-scarica</i>	20
3 PROCEDURA ADOTTATA PER LE PROVE IN ENEA.....	23
4 PROVE ESEGUITE IN ENEA.....	24
4.1 CORTO CIRCUITO ESTERNO.....	24
4.1.1 <i>Caratteristiche DUT</i>	25
4.1.2 <i>Risultati</i>	25
4.2 OVERVOLTAGE – SOVRA-CARICA	28
4.2.1 <i>Caratteristiche del DUT</i>	28
4.2.2 <i>Risultati</i>	30
5 CONCLUSIONI.....	31
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	32

Sommario

Le batterie Litio-ione si sono ormai affermate come il mezzo migliore per assicurare una riserva elettrica in grado di soddisfare i requisiti di energia, potenza, affidabilità, durata, economia di esercizio. Questo in particolare modo per gli impieghi di "pregio", vale a dire elettronica di consumo, veicoli elettrici, impieghi stazionari ad elevate prestazioni.

Le conoscenze circa la sicurezza dell'impiego di queste tecnologie di accumulo sono lacunose e insufficienti a garantire le dovute condizioni di tutela per gli utenti. A questo si aggiunge la scarsa conoscenza delle caratteristiche dell'eventuale incendio, in termini di temperatura massima e violenza degli effetti esplosivi, natura delle emissioni gassose e dei residui di combustione ecc., necessaria per adottare le opportune misure di prevenzione, protezione ed intervento di emergenza. 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.

Tra gli scenari incidentali più probabili, nel corso di questa annualità di ricerca, si sono affrontati i temi della sovraccarica (dovuto, ad esempio, ad un guasto del sistema di carica) e del cortocircuito esterno ed interno. Le finalità che ci si è posti nell'affrontare questo tema, almeno in questa fase, sono l'acquisizione di conoscenze per quanto riguarda:

- I tipi di test da effettuare;
- Gli standard internazionali esistenti;
- I parametri importanti del fenomeno;
- Le conseguenze dell'incidente;
- Le contromisure e il contrasto all'incidente;

Le attività sperimentali sono consistite in prove di *overvoltage* e corto circuito esterno di celle singole e di moduli assemblati. I test sono avvenuti presso il campo sperimentale antincendio della Casaccia, attualmente in fase di *upgrading* ma già operativo. 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 SPI che effettua il pronto intervento per le emergenze del Centro, costituito da personale formato per la lotta all'incendio.

La conoscenza dei principali fenomeni che avvengono nel corso di *overvoltage* e *short circuit*, le interconnessioni tra i due fenomeni e, specialmente, l'ampiezza dei fenomeni che possono portare al corto circuito interno, potranno consentirci di motivare sia le condizioni di prova adottate che interpretare i fenomeni che si presenteranno. Le evidenze sperimentali, seppur minime, mostrano che questi due scenari di abuso elettrico, portano ad incendio o *runaway*. In particolare, va ricordato che i gas prodotti nel *venting* sono costituiti dagli elettroliti, dei quali molti sono infiammabili o possono diventarlo conseguentemente alla temperatura raggiunta durante il *venting* (interno cella e in prossimità del dispositivo di sfiato).

Gli studi devono proseguire, aggiungendo il test di sistemi di estinzione. Ma anche esplorando sistemi di prevenzione del rischio.

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 batterie Litio-ione si sono ormai affermate come il mezzo migliore per assicurare una riserva elettrica in grado di soddisfare i requisiti di energia, potenza, affidabilità, durata, economia di esercizio. Questo in particolar modo per gli impieghi di "pregio", vale a dire elettronica di consumo, veicoli elettrici, impieghi stazionari ad elevate prestazioni. Gli impieghi a minore valore aggiunto (messa in moto di motori, alimentatori di emergenza) sono rimasti appannaggio delle batterie al piombo che sono diventate oltremodo economiche in virtù delle ormai ottimizzate tecniche produttive. Impiego limitato trovano le batterie agli idruri metallici (le minipile a stilo ricaricabili da 1,2 Volt e le batterie della Toyota). Le batterie al cadmio, per le basse caratteristiche (effetto memoria) e l'elevata pericolosità da inquinamento, sono state ormai definitivamente abbandonate.

Negli ultimi 10 anni le batterie Litio-ione 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.

Le conoscenze circa la sicurezza dell'impiego di queste tecnologie di accumulo sono lacunose e insufficienti a garantire le dovute condizioni di tutela per gli utenti. A questo si aggiunge la scarsa conoscenza delle caratteristiche dell'eventuale incendio, in termini di temperatura massima e violenza degli effetti esplosivi, natura delle emissioni gassose e dei residui di combustione ecc., necessaria per adottare le opportune misure di prevenzione, protezione ed intervento di emergenza. 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.

Statisticamente si è constatato che la fase di maggior rischio di incidente nell'impiego di batterie al litio è quella della ricarica, seguito da quello dell'uso particolarmente intenso (potenza elevata). Queste condizioni si riconducono alla possibilità di evenienza di un malfunzionamento, per la prima ipotesi, al sistema di ricarica e ai componenti: BMS, sistemi di smaltimento del calore, dispositivi di sicurezza a bordo cella, composizione chimica.

Tra gli scenari incidentali più probabili, nel corso di questa annualità di ricerca, si sono affrontati i temi della sovraccarica (dovuto, ad esempio, ad un guasto del sistema di carica) e del cortocircuito esterno ed interno. Le finalità che ci si è posti nell'affrontare questo tema, almeno in questa fase, sono l'acquisizione di conoscenze per quanto riguarda:

- I tipi di test da effettuare;
- Gli standard internazionali esistenti;
- I parametri importanti del fenomeno;
- Le conseguenze dell'incidente;
- Le contromisure e il contrasto all'incidente;

Le attività sperimentali sono consistite in prove di *overvoltage* e corto circuito esterno di celle singole e di moduli assemblati. I test sono avvenuti presso il campo sperimentale antincendio della Casaccia, attualmente in fase di upgrading ma già operativo. 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 SPI che effettua il pronto intervento per le emergenze del Centro, costituito da personale formato per la lotta all'incendio.

1 Definizioni e considerazioni propedeutiche

Le prove di cortocircuito e di sovraccarica, rientrano nel complesso dei test di ABUSO ELETTRICO.

Le prove possono essere effettuate su sistemi di accumulo in scala quantitativa crescente, cioè a livello di cella, di modulo, di batteria o sistema di accumulo ricaricabile (ESS, RESS, REESS). Con questi termini si indicano:

- **Cella:** l'unità commerciale più piccola, che può essere dotata di sistemi di protezione "a bordo cella", costituito da strati di materiali attivi sovrapposti e arrotolati (celle cilindriche), piegati a fisarmonica o sovrapposti (celle prismatiche o planari). La cella così definita è, in realtà, un insieme di celle elettrochimiche, costituite da: anodo, catodo, elettrolita e ponte salino.
- **Modulo.** è un insieme di celle collegate in serie in un unico contenitore; può avere una piccola elettronica di controllo ed un sistema di protezione quale una valvola di sfogo (*venting*) posta in testa al contenitore
- **Batteria:** è un assemblaggio di moduli in serie e in parallelo in uno o più contenitori; è fornito di protezioni passive o attive, di una elettronica di gestione e comunicazione (BMS) con l'esterno e un sistema di raffreddamento.

Le condizioni di abuso allontanano un sistema di accumulo dalle condizioni di normale funzionamento ovvero al di fuori del campo di stabilità/sicurezza del sistema stesso. La terminologia utilizzata a livello internazionale per l'abuso elettrico, è la seguente:

- **Overvoltage** (sovra-tensione) E' il superamento della V_{max} a opera del caricabatteria in fase di ricarica.
- **Undervoltage** (sotto-tensione) . E' il superamento in ribasso della V_{min} .
- **Overcharge** (sovra-carica). E' il superamento della corrente massima. A volte è intesa come superamento del 100% dello stato di carica (SOC: *state of charge*).
- **Short circuit** (corto circuito) Contatto mediante conduttore con resistenza di qualche milliOhm tra parti della batteria a potenziale diverso, tipicamente tra il polo positivo e quello negativo. Si distingue in:
 - o **Internal short circuit** (corto circuito interno): avviene tra parti interne del sistema .
 - o **External short circuit** (corto circuito esterno): avviene ai capi del sistema.

Tali condizioni portano a delle possibili conseguenze (Figura 1), ovvero a rischi per la salute, la sicurezza e l'ambiente.

1.1 Leggere una specifica tecnica

Nelle specifiche tecniche (Figura 2) (ST) di una batteria Litio-ione, il costruttore dichiara gli estremi della cosiddetta "finestra operativa", al cui interno egli garantisce le prestazioni specificate e la sicurezza di impiego. E specifica le prestazioni, le caratteristiche meccaniche e, talvolta, la composizione chimica del catodo. Talvolta viene fornito un manuale d'uso [1] in sicurezza e/o la scheda di sicurezza, comunque non ancora obbligatoria.

Nelle ST vengono forniti i seguenti valori:

- Tensione nominale o *nominal voltage* (V_{nom})
- Tensione minima che può essere raggiunta in scarica o *voltage discharge limit* (V_{min})
- Tensione massima che può essere raggiunta in carica o *voltage charge limit* (V_{max})
- I limiti di corrente:
 - o Corrente continua massima (I_{max})
 - o Corrente massima continua di picco ($I_{max, peak}$) con durata specificata in secondi

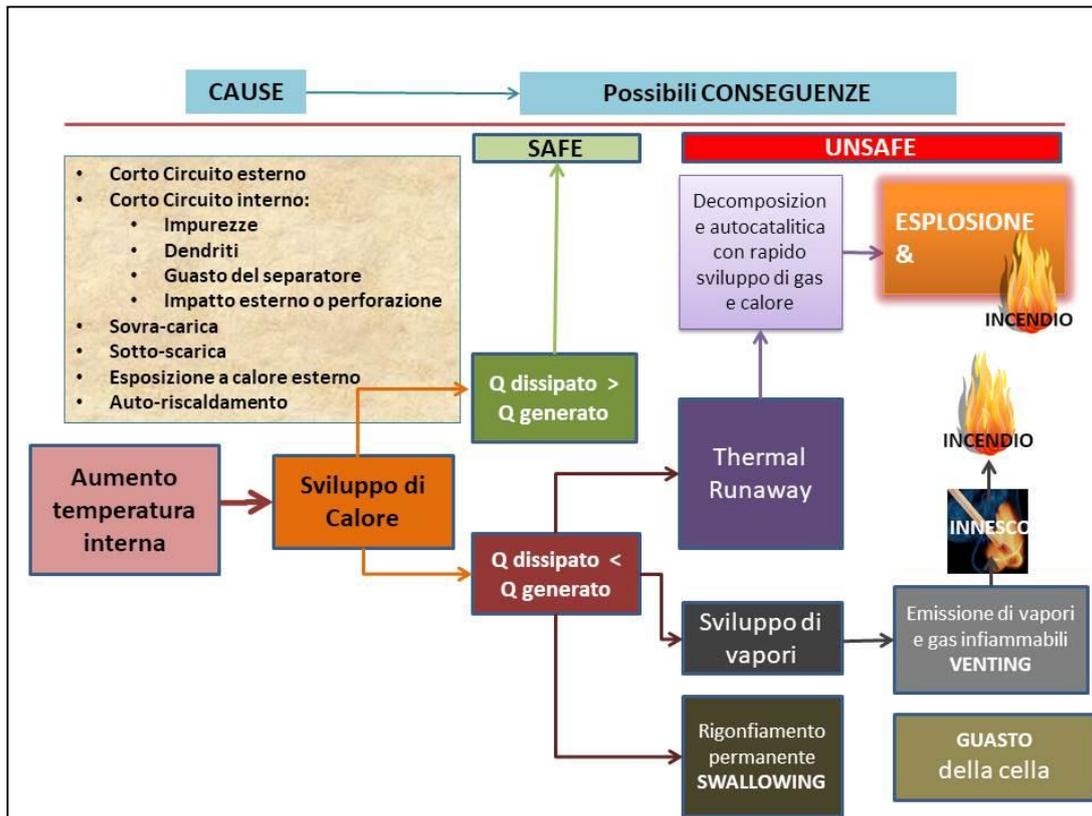


Figura 1. Possibili conseguenze dell'abuso elettrico di batterie Litio-ione (C. Di Bari)

Entrando nel dettaglio dei significati di queste grandezze, si ha che:

- V_{nom} è un valore che identifica la batteria e ne definisce un impiego specifico (come, ad esempio: 12 V per la messa in moto dei veicoli; 24 V per gli autobus; 3,7 V per i cellulari ecc.). Questa grandezza è correlata alla composizione chimica delle celle, essenzialmente alla tipologia di catodo utilizzato.
- V_{min} è il valore sotto il quale il costruttore non garantisce più il funzionamento corretto del sistema di accumulo. Nel caso di una batteria, il sistema elettronico di gestione della batteria (BMS), all'approssimarsi di questo valore, interviene spengendo il dispositivo, ma non riesce ad intervenire sul processo chimico in corso e impedire che, per autoscarica, la tensione continui a scendere ulteriormente. Un SA lasciato inutilizzato per lungo tempo tende all'autoscarica e può assumere tensioni inferiori al V_{min} , riportando danni permanenti che ne possono inficiare le prestazioni e la sicurezza.
- V_{max} è la tensione al di sopra della quale il costruttore non solo non garantisce il funzionamento della batteria ma avverte che possono svilupparsi incendi. Valori di tensione superiori a quella massima possono essere raggiunti solo in fase di carica [2] e, generalmente, sono imputabili ad un guasto o ad inadeguatezza del sistema di carica, ovvero del caricabatteria, il quale può generare tale tensione e riversarla ai terminali della batteria. Per prevenire il rischio di incendio o esplosione, in questi casi possono intervenire, se adeguati, i sistemi di protezione a bordo cella o l'elettronica di controllo (BMS), sospendendo l'errata tensione di alimentazione.

Electrical characteristics	
Nominal voltage (V)	3,6
Average capacity C/3 after charge to 4.0 V/cell (Ah)	41
Minimum capacity C/3 after charge to 4.0 V/cell (Ah)	39
Specific energy after charge to 4.0 V/cell (Wh/kg)	136
Energy density after charge to 4.0 V/cell (Wh/dm ³)	285
Specific power (30s peak 50% DOD) (W/kg)	794
Power density (30s peak 50% DOD) (W/dm ³)	1667
Mechanical characteristics	
Diameter (mm)	54.3
Height (mm)	222
Typical weight (kg)	1.07
Volume (dm ³)	0.51
Voltage limits	
Charge (V)	4.0 (4.1 for peak)
Discharge (V)	2.7 (2.3 for peak)
Current limits	
Max continuous current (A)	150
Max peak current during 30 s (A)	300

Figura 2. Specifiche tecniche di una cella cilindrica VL41M

Nelle batterie al litio esiste una buona correlazione tra tensione della batteria (a circuito aperto, cioè a riposo) e stato di carica (contenuto energetico)(SOC)¹. La Figura 3 riassume quanto detto.

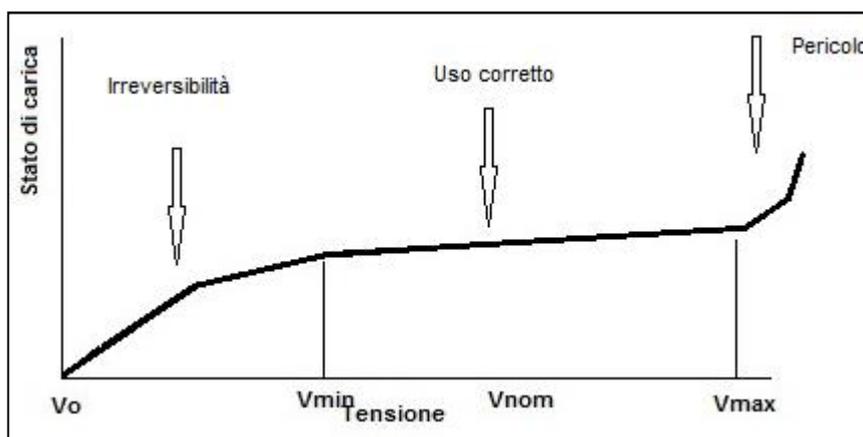


Figura 3. Valori di tensione e funzionalità della batteria

La tensione della batteria durante il funzionamento e la corrente erogata/assorbita sono legate dalla legge di Ohm che, sebbene la resistenza della batteria sia continuamente variabile, è pur sempre valida. Ciò implica che in caso di elevata corrente in scarica è facile incorrere nella tensione minima, come pure in caso

¹ **State-of-charge (SOC):** Indicates charge level of a battery; normally measured in percent. SoC has no relationship with capacity; **Capacity:** Electrical energy of a battery in ampere-hours (Ah). The stored energy is measured by observing the elapsed time while discharging at a constant current to the end-of-discharge voltage. The capacity is the leading health indicator of a battery; **C-rate:** http://batteryuniversity.com/learn/article/what_is_the_c_rate

di elevata tensione di ricarica (*overvoltage*) è facile incorrere nella massima corrente di carica. I danni prodotti da tensione e da corrente perciò facilmente si sommano: la elevata corrente provoca in genere riscaldamento; la tensione fuori dei limiti provoca variazioni di composizione chimica delle sostanze o addirittura la perforazione degli isolanti con la creazione di un corto circuito interno.

Una considerazione di cui tener conto ai fini della sicurezza delle batterie è la seguente:

A una qualsiasi tensione superiore a zero esiste un contenuto energetico elettrochimico nella batteria.

A tensione nulla esiste ancora il carico d'incendio dei materiali.

Pertanto non esiste una condizione per la quale la batteria sia innocua, neppure "scarica" e neppure a tensione nulla.

Una batteria sottoposta a ricarica continua, con corrente di intensità costante, si comporta nel tempo in maniera differente da altri sistemi elettrici. Si propone nella figura un confronto (Figura 4).

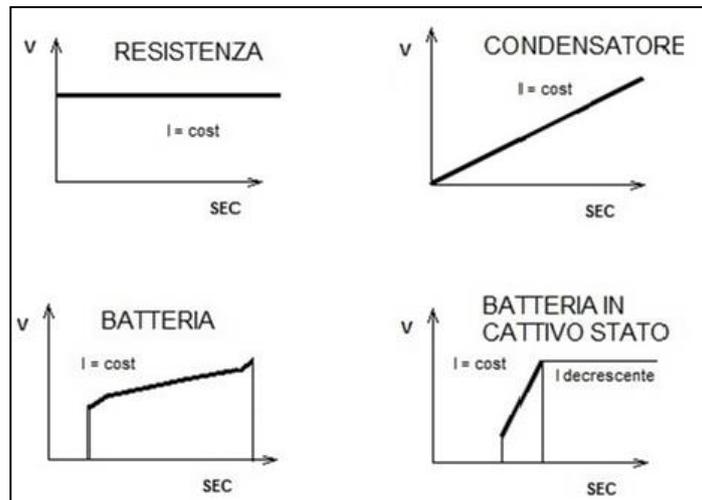


Figura 4. Effetto di una corrente costante su vari apparati

Si riporta una immagine di dominio pubblico che illustra le zone di rischio di una batteria al litio (Figura 5).

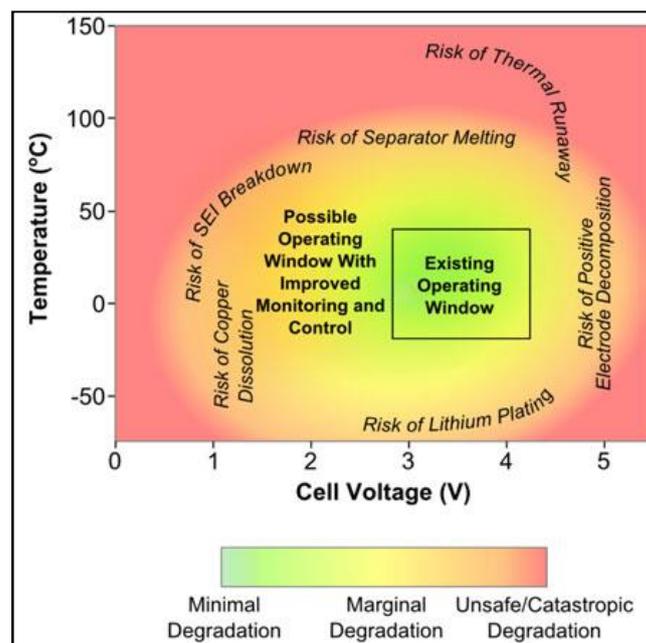


Figura 5. Zone di buon/cattivo funzionamento di una batteria al litio [3]

1.2 Corto circuito esterno e corto circuito interno

Il corto circuito esterno [4] è provocato da eventi incidentali, quali i più comuni tipi di abuso; una errata manipolazione durante l'assemblaggio o la gestione della batteria; da altri guasti, come d'esempio le conseguenze delle runaway di celle adiacenti; spesso gli effetti più gravi possono essere riscontrati nel caso di cortocircuiti con una resistenza di valore intermedio rispetto a quelli ottenuti con un'elevata resistenza (Figura 6).

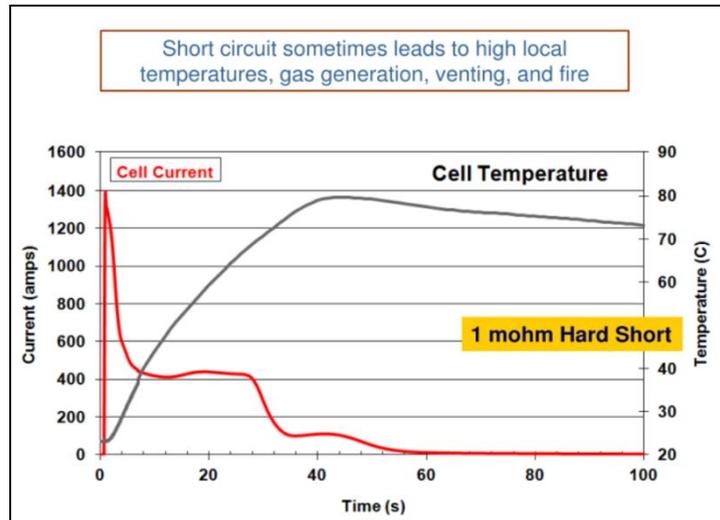


Figura 6. Effetti del cortocircuito esterno su una cella Litio-ione [4]

Un corto circuito interno (Figura 7) è risultato più significativo di un difetto di fabbricazione, che costituisce un problema per la sicurezza ed è difficile o impossibile da mitigare attraverso dispositivi di sicurezza. Tra i difetti di fabbricazione, si riscontrano: particelle estranee ai materiali impiegati, contatti elettrici non efficienti, l'utilizzo di un BMS guasto. La prevenzione di questi difetti è possibile solo attraverso un controllo di qualità estremamente sofisticato, sia dei materiali di partenza per la costruzione della cella, sia per l'elettronica e le connessioni elettriche utilizzate. Il corto circuito interno è imprevedibile e può provocare una rottura catastrofica della cella: di contro a una probabilità di accadimento stimata tra uno a 5 su 10 milioni di celle. La gravità delle conseguenze di un corto circuito interno, dipende da: quantità di superficie interessata dal cortocircuito, la conducibilità dell'area interessata dal cortocircuito, la posizione. La risposta della cella può essere lenta oppure molto rapida.

Esistono quattro tipi di cortocircuito interno (Figura 8). La massima generazione di calore sia nel caso di corto circuito tra il materiale anodico litiato e il collettore di corrente in alluminio [5]. Nella figura successiva (Figura 9), si mostrano i valori dell'energia generata nel tempo per quattro tipologie di cortocircuiti.

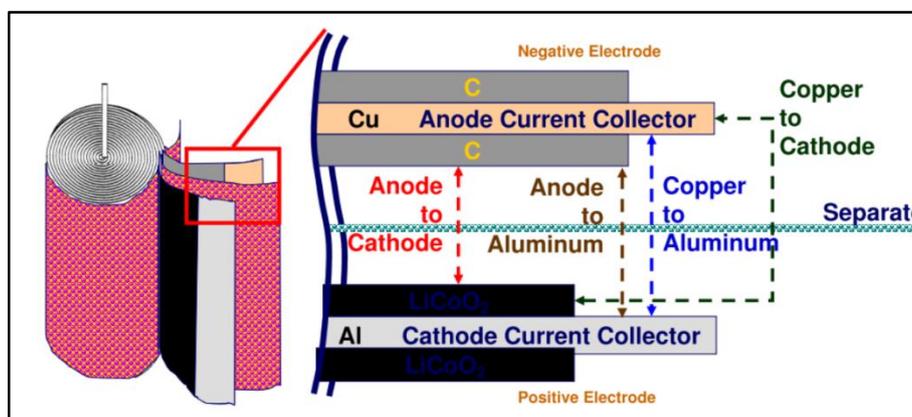


Figura 7. Possibili scenari di corto circuito interno[4]

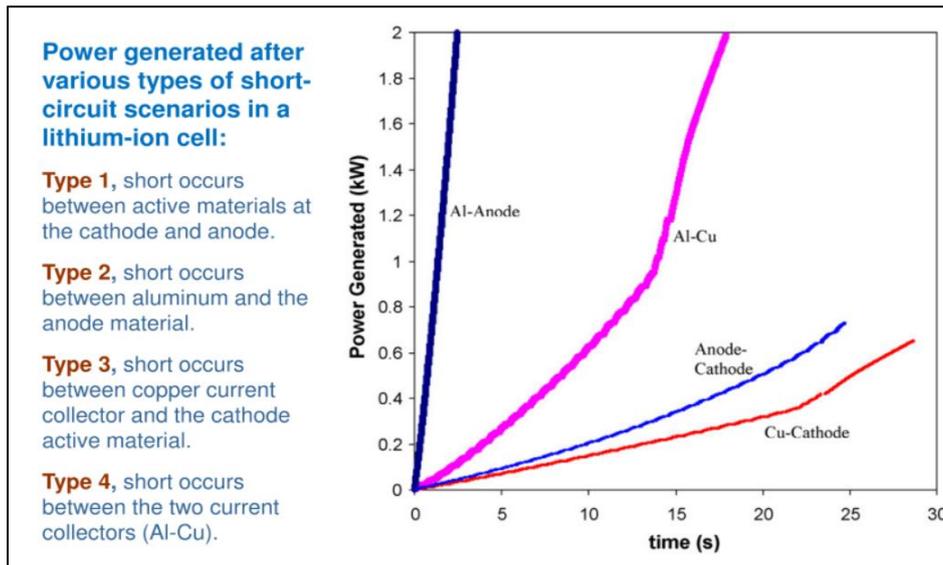


Figura 8. Energia generata dalle 4 diverse tipologie di cortocircuito interno [4]

Il corto circuito di Tipo 2, si configura come quello più violento in quanto, probabilmente, il coinvolgimento del materiale anodico, ovvero carbonio, fornisce il valore di impedenza per massimizzare il rapporto tra potenza energia rilasciata nel cortocircuito. In particolare:

- La Sony, nel 2006, ha effettuato un richiamo attribuito a questo tipo di cortocircuito [6]
- La Battery Association of Japan [7], ha effettuato degli studi sul tipo 2 e stabilito dei metodi di test
- gli esperimenti di Celgard [8], sono stati i primi a confrontare i cortocircuiti di Tipo 4 con quelli di Tipo 2, indicando questi ultimi come più catastrofici
- TIAX usa questo tipo di cortocircuito per dimostrare la latenza dei difetti durante i test di accettabilità

1.2.1 Corto circuito interno dovuto ad abuso o uso erraneo

In questo caso il corto circuito provocato attraverso lo stress di celle o batterie al di fuori della cosiddetta finestra operativa ovvero delle correnti, tensione e limiti di temperatura imposti dal fabbricante.

- La sovraccarica dovuta a correnti elevate, può portare alla deposizione di litio metallico (*Lithium plating*), che può portare al corto circuito interno della cella. Come anche ad un malfunzionamento del separatore, se ad effetto *shutdown* (Figura 9).
- la carica temperature al di sotto delle specifiche del produttore, può portare alla deposizione di dendriti di litio, una forma di *Lithium plating*

1.2.2 Corto circuito interno dovuto a difetti di fabbricazione

Questo scenario include un assemblaggio interno improprio, impurezze, inclusioni:

- particelle di metallo e frammenti possono essere intrappolati durante il processo di fabbricazione
- impurezze nei materiali di partenza
- pezzi di materiale attivo contaminanti
- grinze negli elettrodi o nei separatori che restano non scoperti durante l'assemblaggio, gli screening di qualità, i test o latenti durante l'utilizzo.

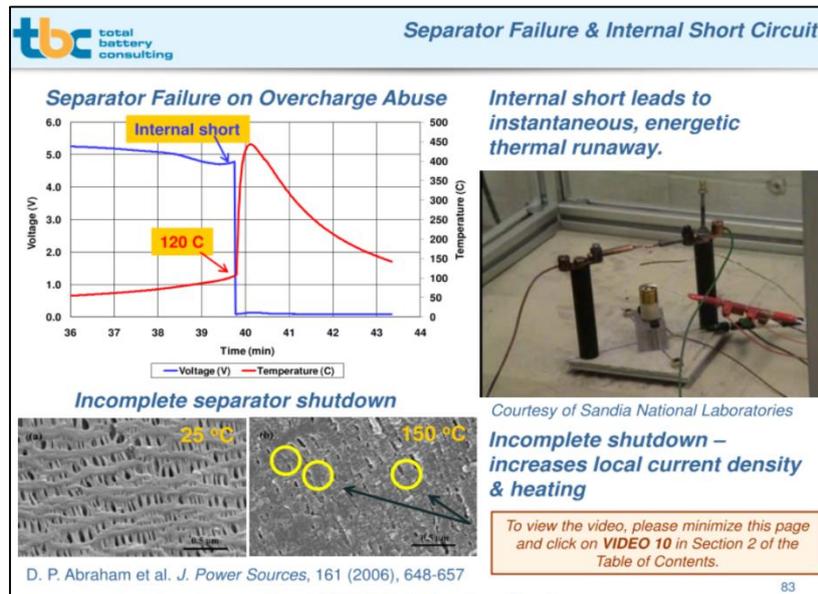


Figura 9.

1.2.3 Corto circuito interno dovuto alla formazione di dendriti

Il deposito di atomi di litio all'anodo crea uno strato di depositi metallici in forma di dendriti, che sembrano simili a muschio (Figura 10).

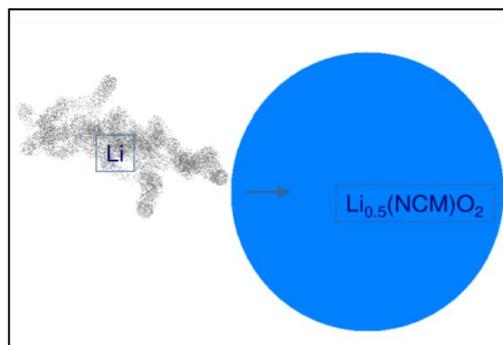


Figura 10. Interazione tra Litio metallico e catodo [5]

Generalmente le celle sono sviluppate per evitare queste situazioni e questo era il problema più rilevante delle prime celle litio ione ricaricabili immesse in commercio. Ma quando si formano questi depositi? Nei seguenti casi:

- celle litio ione ben progettate e prodotte che operano nelle normali condizioni, non danno luogo a depositi di litio metallico
- celle che non sono progettate in maniera appropriata o ben prodotte possono dare depositi di litio metallico in alcune condizioni di carica
- Le condizioni più critiche che portano alla formazione del deposito di litio sono: carica a velocità elevata; carica a bassa temperatura
- La tendenza alla formazione di dendriti di litio generalmente aumenta con l'invecchiamento, specialmente per alcune forme di celle nelle quali, a seguito di gradienti termici, la reazione elettrochimica si concentra in un'area della cella: in questo caso si depositano piccole quantità di litio per ciclo

Quando il litio metallico viene in contatto con il **catodo**, esso si intercala, invece dello ione litio. L'energia di intercalazione è molto elevata: circa 4 eV^2 (Figura 11).

Generalmente sono necessari dai 100 ai 1000 cicli prima di avere segnali relativi alla formazione di dendriti: la maggior parte si fenomeni probabilmente potrebbe creare "soft short" privi di conseguenze. Ma un gruppo più ampio e localizzato di cortocircuiti **può potenzialmente innalzare la temperatura localmente tanto da iniziare un evento termico**. Ma alle dendriti possono continuare a trasportare corrente e raggiungere i valori previsti che possono innescare un processo di Thermal runaway ? La prognosi più probabile è che il cortocircuiti interno possa essere causata da altri difetti e che semplicemente e dendriti di litio possono causare altri tipi di guasto come ad esempio la perforazione del separatore ma un problema più grande c'è una cella che contiene elevate superfici di litio dendriti, diventa certamente termicamente instabile

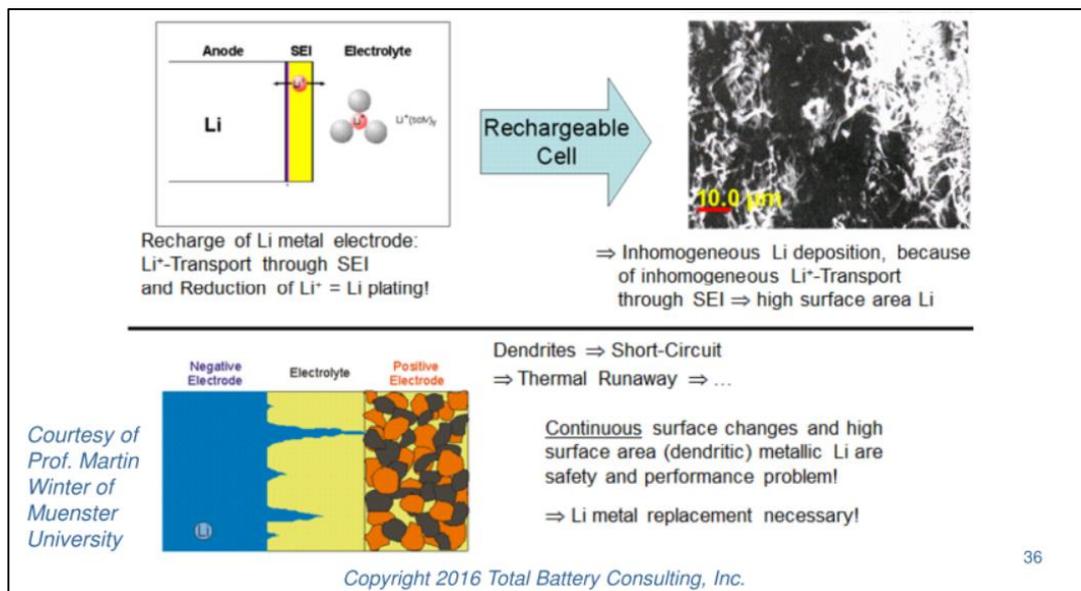


Figura 11. Interazione di dendriti di Litio metallico con l'anodo [5]

1.2.4 Corto circuito interno spontaneo

E' provocato da difetti meccanici presenti nella cella quali particelle incluse, bordi affilati, angoli piegati, piegature o curvature improprie dei terminali, collasso del centro della cella (Figura 12). Che possono essere prevenuti attraverso i controlli della progettazione della cella e della sua realizzazione, inclusi i controlli sulla realizzazione di batterie costituite da celle collegate tra loro in serie, in parallelo o in maniera mista. In questi casi la corrente si accumula lungo l'elettrodo e il massimo del valore della corrente si raggiunge nel punto di corto circuito; ne consegue un innalzamento della densità di corrente superficiale (A/cm^2) ed un riscaldamento localizzato per effetto Joule ($i^2 R_S$, dove R_S è il valore della resistenza di cortocircuito). Il caso peggiore si ha quando $R_S = R_{\text{cella}}$, ovvero quando il corto circuito interessa tutta la cella.

² $kT = 0,025 \text{ eV}$. kT is the product of the Boltzmann constant, k , and the temperature, T . [https://en.wikipedia.org/wiki/KT_\(energy\)](https://en.wikipedia.org/wiki/KT_(energy))

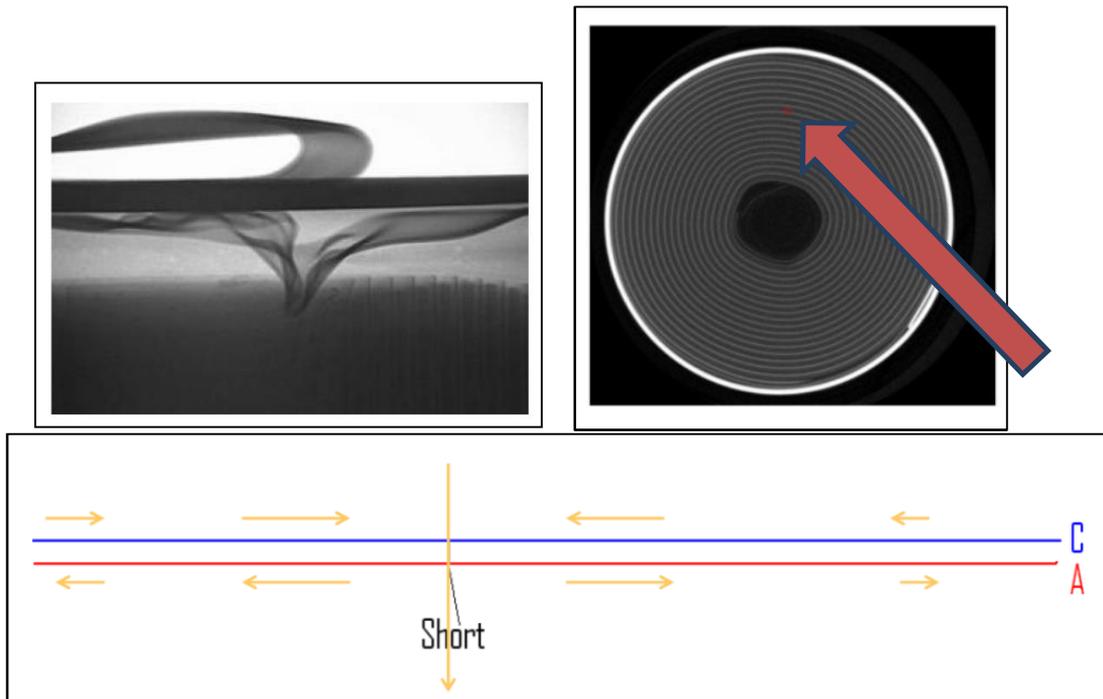


Figura 12. [5]

1.3 Overcharge

La sovraccarica è una delle condizioni di abuso più pericolose, ovvero quella alla quale corrisponde il maggior rilascio di energia. Esso provoca la destabilizzazione del catodo rendendolo estremamente reattivo; comporta una elevata l'ideazione dell'anodo, una elevata generazione del calore dovuta allo shutdown del separatore (quando si utilizza un separatore con questa caratteristica) e cortocircuito interno possibile; l'iniziazione della decomposizione auto catalitica o runaway della cella; si formano gas infiammabili come idrogeno, metano ed etano, eccetera nel caso di *runaway*, vapori di solventi nel caso in cui il sistema si fermi al *venting*.

Elevati stati di sovraccarica sembrano non comportare, necessariamente, il *runaway* della cella (Figura 13).

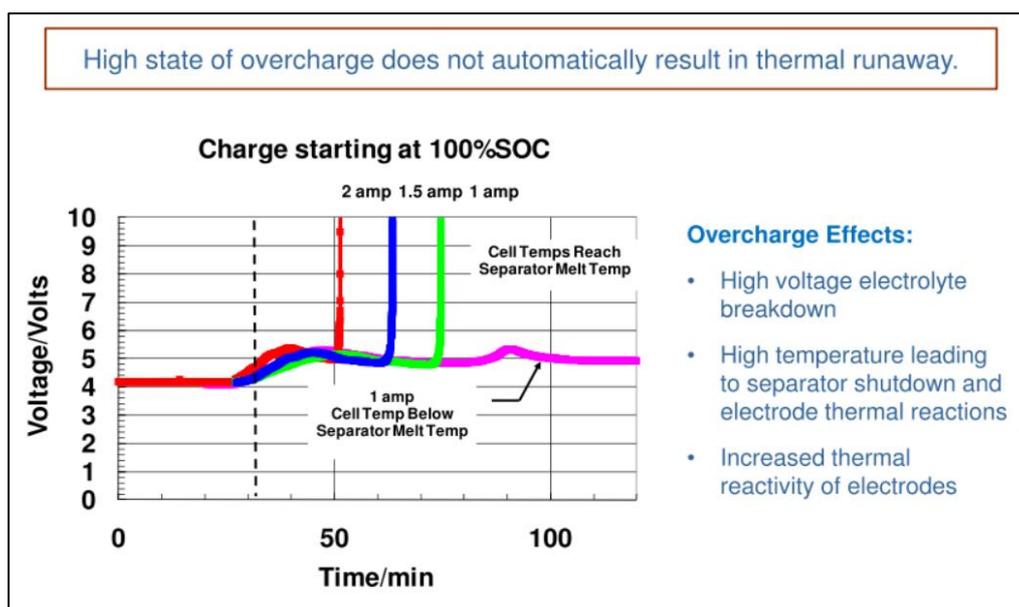


Figura 13. [5]

2 Normativa internazionale sulle prove di abuso elettrico

La disanima della normativa internazionale si avvale, in questo capitolo, del pregevole articolo a firma V. Ruiz e altri [9]: si tratta di una ricerca indirizzata ai test per batterie di interesse automotive, ma include, inevitabilmente, le prove condotte a livello di cella e di batteria che sono comuni alla caratterizzazione di sicurezza di celle Litio-ione destinate all'accumulo stazionario e all'elettronica di consumo. Tale argomento è in corso di approfondimento anche da parte nostra [10].

Sono qui presentate perfette definizioni dei componenti e dei fenomeni in gioco. E' da notare che durante l'operazione di carica non sono scindibili i termini sovracorrente e sovratensione, dal momento che l'uno implica l'altro. In fase di scarica il binomio si converte in: sovracorrente e sottotensione. Le prove sono giustamente divise in prove per testare il sistema di protezione e prove per testare la batteria eliminando il sistema di protezione.

Una nota sulla resistenza del collegamento esterno creato per realizzare il corto circuito: la massima potenza erogata da una sorgente di forza elettromotrice si ha sempre quando la resistenza esterna è pari a quella interna [11]. Ciò non è sempre realizzabile in pratica; ci si può limitare ad effettuare un collegamento di minima estensione e con conduttori generosi, anche per resistere alle alte correnti.

Durante un cortocircuito, la temperatura del dispositivo sale improvvisamente, ed è importante il monitoraggio di tale grandezza al fine di seguire l'evoluzione del danno e dell'eventuale *runaway*. La temperatura ambiente di inizio prova non sembra importante. Lo è invece il contenuto energetico della batteria, cioè il suo SOC iniziale. Di seguito si presentano informazioni sulle norme tecniche relative alle prove di: corto circuito esterno o di protezione da corto circuito; corto circuito interno; sovraccarica e sottoscarica.

2.1 Prove di corto circuito esterno

Nel caso di prove di corto circuito esterno lo scopo delle prove è quello di valutare la prestazione di sicurezza nel dispositivo di prova quando è applicato un corto circuito esterno. La prova può valutare l'attivazione della protezione da sopra corrente o la capacità della cella di resistere alla corrente senza raggiungere una situazione pericolosa (come ad esempio il runaway, esplosione o incendio). I principali fattori di rischio sono la generazione di calore a livello di cella e l'arco elettrico, che può danneggiare i circuiti elettrici o può portare alla riduzione della resistenza di isolamento. I parametri di prova più rilevanti sono presentati in Tabella 1.

In sintesi, durante il test un elemento di bassa resistenza (da 5 mΩ a 100 mΩ) è connesso ad esterno attraverso i terminali di una batterie della batteria in meno di un secondo e mantenuta per un periodo di tempo definite (per esempio, 10 minuti). In conseguenza di questo effetto, la corrente fluisce attraverso il sistema fino a che, se presente, interviene il dispositivo di protezione da corrente elevata "overcurrent", limitando la corrente. Tutti questi dispositivi di protezione hanno un tempo caratteristico di intervento: più alta la corrente e più velocemente essi sono in grado di interromperla. Se la corrente non è abbastanza alta (come nel caso di basso SOC) o se questa si abbassa rapidamente, la corrente può non essere interrotta, creando potenziali condizioni pericolose. Generalmente si utilizzano le seguenti tipologie di dispositivi:

- a livello di batteria o di modulo:
 - o elementi passivi: fusibili, interruttore del circuito
 - o elementi attivi: contattori
- a livello di cella:
 - o CID (current interruption devices)
 - o PTC (positive thermal coefficient)

considerando i limiti dei dispositivi di protezione suddetti, le norme tecniche prevedono due tipologie di prove:

- resistenza esterna minima: corto circuito hard [12, 13, 14]

- resistenza esterna comparabile con la resistenza interna del dispositivo di prova: corto circuito soft (in modo tale che sia assicurata che la risposta della cella sia valutata correttamente e non inficiata dal dispositivo di protezione) [15]

Sebbene molte norme tecniche non ne tengano conto, i risultati delle prove dipendono da:

- dimensioni del dispositivo di prova (DUT = *Device Under Test*)
- tipo di collegamenti tra le celle all'interno del modulo o del sistema di accumulo (collegamenti in parallelo, in serie, loro combinazione)
- la temperatura alla quale avviene il test, in quanto influenza la resistenza interna della batteria influenzando sulla velocità delle reazioni elettrochimiche e sui fenomeni di trasporto di ioni ed elettroni
- lo stato di carica (SOC) il cosiddetto caso peggiore ("*Worst case*") si ottiene a stati di carica elevati, poiché la corrente iniziale di corto circuito raggiunge un massimo e si abbassa la temperatura di inizio del *Thermal runaway* [16, 17]

Di seguito una analisi degli effetti di questi parametri e di come la normativa tecnica ne tiene conto.

- Dimensioni del DUT e collegamenti elettrici.** In generale, le norme richiedono l'uso una resistenza esterna specificata e indipendente dalle dimensioni del DUT. Ma, per un dato valore di resistenza esterna, la corrente iniziale di cortocircuito è influenzata dalla dimensione del DUT [18. 19] e dalla tipologia di collegamento tra le celle all'interno di un modulo o di una batteria (serie, parallelo o combinazione di questi) , ovvero dalla resistenza interna del dispositivo. Per questo motivo, alcuni standard stabiliscono, per i test di HARD SHORT, che la resistenza esterna deve essere molto più piccola dell'impedenza DC (Direct Current) DUT [20] o pari ad 1/10 della resistenza minima della cella/modulo per sistemi con meno di $0.9 \text{ m}\Omega\text{V}^{-1} \pm 0,1 \text{ m}\Omega$ di resistenza interna [21]. Per i test di SOFT SHORT, quando la resistenza di cortocircuito esterna è superiore a quella del DUT, la corrente di cortocircuito iniziale è governata principalmente dalla resistenza esterna, risultando quindi in correnti di cortocircuito iniziali indipendenti dalla dimensione del sistema di accumulo in prova.
- TEMPERATURA DI PROVA.** La temperatura influenza la resistenza interna di una batteria, influenzando la termodinamica e la cinetica delle reazioni elettrochimiche. In particolare, ad una temperatura elevata è possibile generare una corrente iniziale di corto circuito più elevata e, di conseguenza, una maggiore generazione del calore, aumentando la probabilità di innesco della *runaway* della cella. A bassa temperatura può essere inibita l'attivazione del dispositivo di protezione (ad esempio: fusibile, interruttore di circuito, ecc.), oppure può aumentare il tempo di intervento del dispositivo di protezione. Solo le norme UN 38.3: 2015 e UL 1642: 2007 richiedono un test di cortocircuito ad una temperatura superiore alla temperatura ambiente ($55 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) [22, 23], mentre le norme specifiche per il test di dispositivi per applicazioni *automotive* non richiedono a temperatura superiore di quella ambiente: ma temperature superiori alla temperatura ambiente possono essere facilmente raggiunte durante la guida o nel caso di guasto o malfunzionamento del sistema di raffreddamento. Nessuna delle norme considera prove di cortocircuito a bassa temperatura, quando è noto che la bassa temperatura di per se danneggia un sistema di accumulo Litio-ione, a causa della formazione di dendriti e *plating* di Litio metallico, con rischi per la sicurezza.
- LIVELLO DI CARICA (SOC).** Un altro parametro che influenza notevolmente l'esito del test è il SOC. Il caso peggiore si ottiene con un SOC elevato [24], poiché la corrente di cortocircuito iniziale creata è quella massima e la temperatura di inizio del *runaway* della cella (T_{onset}) è più bassa [25]. Per questo, la maggior parte degli standard richiede che il test di corto circuito venga effettuato al 100% della capacità nominale (SOC 100 %).

Tabella 1. (Tabella 10 Ruiz) Condizioni di prova per la prova di corto circuito a livello di cella (C), modulo (M), pacco (P) e veicolo (V).

Region of applicability	International				EU and further countries [#]	USA			Korea	India	China
Short circuit parameters	SAE J2464	SAE J2929	ISO 12405-1 (2)(3)	IEC 62660-2 (3)	UNECE-R100.02	UL 2580	USABC	Freedom CAR	KMVSS 18-3	AIS-048	QC/T 743
Level (C, M, P)	C M P	P	P	C	C M P	C M P	C M P		P	C M P	C P
Cooling medium	Operational	Operational if necessary for operation	Operational if necessary for operation				Operational				
Passive short-circuit Protection device	Disabled or bypassed (C M P) or Operational (C M)	Operational	Operational		Operational if relevant to the outcome of the test		Operational			Operational	
Non-passive protective device							Disabled			Disabled	
Resistance (mΩ)	Hard short: Ö 5 and << DUT DC impedance Soft short: × 10 and resistance comparable to DUT DC resistance		100 (20) ^(c)	Ö 5	Ö 5	Ö 20 (UL 1642 or 5 (C) Ö 20 (M, P)	Ö 5 ^a		50	Ö 5 ^b	< 5
		100 (20) (ISO 12405-1(2) or 100 (UN 38.3									
SOC (% rated capacity)	95-100	95-100% max. normal vehicle operation	100	100	> 50% max. operating SOC	Max. operating SOC	100		Max. operating range of a vehicle or 80% SOC	100	100

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

a For systems with $\leq 5 \text{ m}\Omega$ internal resistance, a conductor of 1/10 of the minimum resistance of the cell/module shall be used.

B For systems with $\leq 0.9 \text{ m}\Omega \text{ V}^{-1}$ system voltage $\pm 0.1 \text{ m}\Omega$ internal resistance, a conductor of 1/10 of the minimum resistance of the cell/module shall be used.

c ISO 12405-3: the test can be conducted at a lower resistance or higher temperature than specified in ISO 12405-1 (2), as appropriate for the DUT, according to agreement between the customer and the supplier.

D Test temperature $55 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 Prove di cortocircuito interno

La standardizzazione del test di cortocircuito interno (ISC) è in fase di sviluppo e nessuna delle norme attualmente disponibili per le applicazioni automotive, richiede questo tipo di test.

Il cortocircuito interno è uno dei problemi principali per i produttori di batterie, esso può portare al *venting* (con emissione di vapori all'esterno e possibile incendio), *runaway* (con esplosione e incendio, rottura catastrofica). Il cortocircuito interno può essere generato da:

- presenza di impurezze nei materiali che costituiscono la cella [25, 26]
- crescita di dendriti di litio [25]
- contatto elettrico tra catodo e anodo; contatto elettrico tra collettore di alluminio e collettore di rame; contatto elettrico tra il collettore di alluminio e anodo: tutti con differenti resistenze di contatto [27]

I metodi principali per studiare la risposta di dispositivi di prova al cortocircuito interno, sono i seguenti:

- NAIL PENETRATION TEST: alcuni autori suggeriscono che questo test non sia rappresentativo della fenomenologia [28] (Figura 14)
- TEST DI INTEGRITÀ DEL SEPARATORE con effetto *shutdown* (SAE J2464:2009), nel quale la cella riscaldata ad una temperatura leggermente superiore alla temperatura di chiusura dei pori del separatore, e mantenuto per 10 minuti dopo di che viene applicata una tensione di circa 20 V ad una corrente massima di 1C: il dispositivo viene mantenuto in queste condizioni per 30 minuti o fino a che non si ha il guasto del separatore.
- CORTOCIRCUITO INTERNO FORZATO (o prova delle particelle di Nichel): le norme IEC 62133-2:2017 e IEC 62660-3:2016 forniscono istruzioni dettagliate per questo test, per cella del tipo cilindrico o prismatico. Il test può essere effettuato a due temperature a 10° e a 45°, richiede l'apertura della cella, l'inserimento di una lamina di nichel a forma di L e il suo riassetto (Figura 15). Il cortocircuito interno è indotto attraverso compressione della cella ad una velocità di 0.1 mm s⁻¹. Un test simile, sviluppato da NASA e NREL, richiede l'inserimento di un dispositivo circolare ISC (Figura 16 e Figura 17).
- *Blunt rod indentation test*: questo test è stato sviluppato da Underwriters Laboratories and NASA [29]. La prova prevede l'applicazione di una forza meccanica sulla cella o batteria utilizzando una sbarra allo scopo di deformare gli strati più esterni degli elettrodi e eventualmente provocare un cortocircuito. La velocità della sbarra è di diversi ordini di grandezza più basso di quella utilizzata per i test di penetrazione (abuso meccanico) (0,01 cm/sec vs 8 cm/sec).

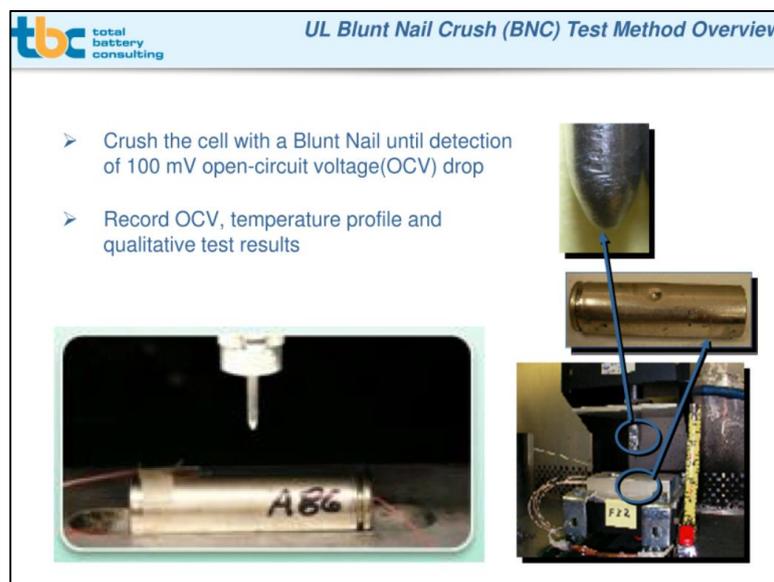


Figura 14. [4]

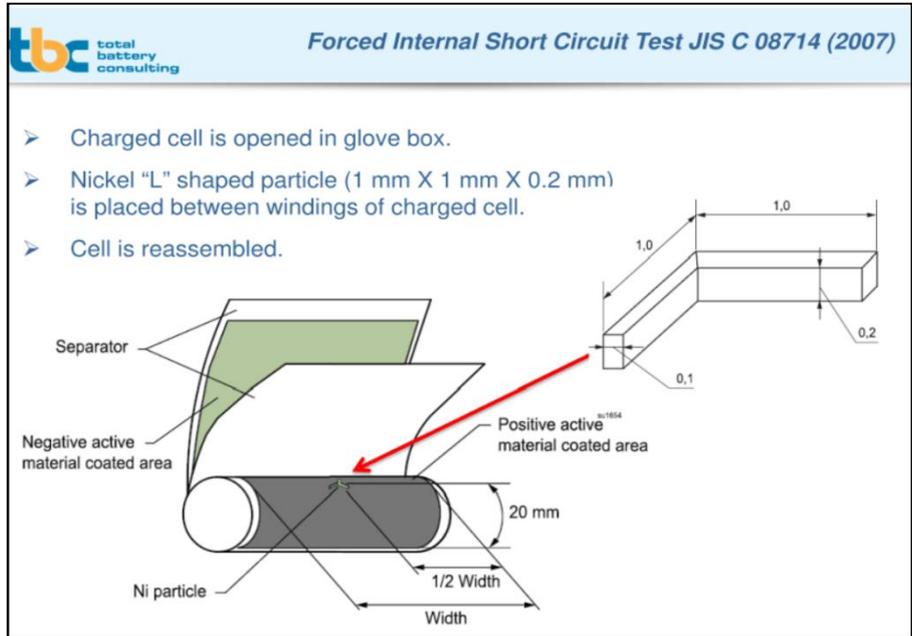


Figura 15. [4]

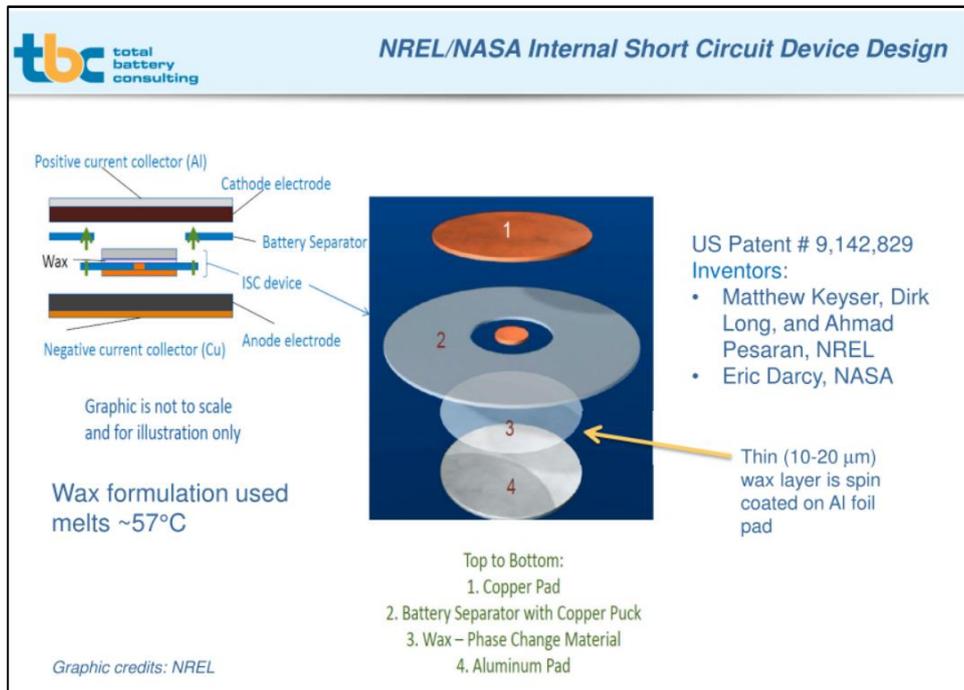


Figura 16. [4]

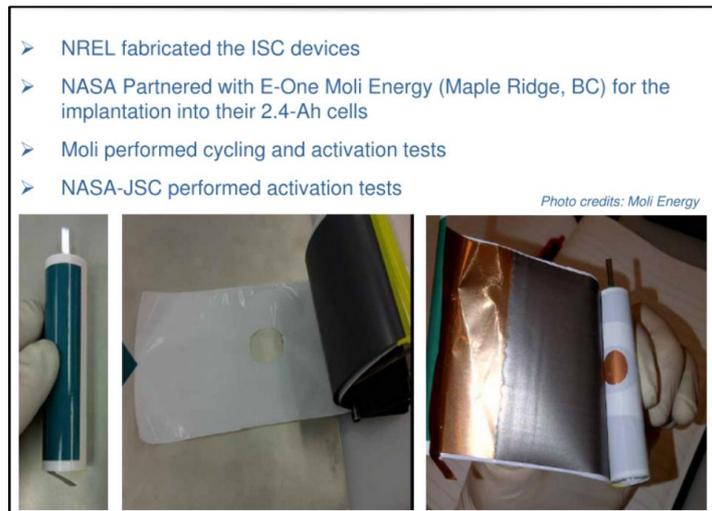


Figura 17. [4]

2.3 Prove di sovraccarica/sovrascarica (Overcharge/overdischarge test)

Al fine di valutare la funzionalità del sistema di protezione da sovraccarica/sovrascarica, la batteria viene caricata o scaricata oltre i limiti raccomandati dal produttore, ad esempio situazioni che potrebbero verificarsi a causa di un guasto del caricabatterie. La rilevanza del test è sottolineata dal fatto che quasi tutte le norme tecniche e le norme giuridiche richiedono la sua applicazione.

Un riassunto dei parametri del test è presentato nelle Tabelle 2 e 3.

2.3.1 Sovra-carica

I principali rischi per la sicurezza durante l' *Overcharge* sono:

- la decomposizione dell'elettrolita,
- la rottura (*breakdown*) dell'anodo e del catodo,
- la decomposizione esotermica del SEI (Solid Electrolyte Interface)
- la degradazione del separatore
- il *plating* di Li all'anodo (deposito di Litio metallico), che può portare all'auto-riscaldamento della batteria e al *runaway* della cella. Anche leganti fluorurati, come il polivinilidene fluoruro (PVDF), sono stati trovati a reagire esotermicamente con il carbonio litiato, fenomeno che avviene a temperature sufficientemente elevate (p.e. 200 °C).

Le prove di sovraccarica sono influenzate , tra gli altri, dai seguenti fattori: la velocità di carica e lo stato di carica (SOC) raggiunto. Per il test di sovraccarica viene applicata alla batteria una corrente controllata fino a raggiungere un determinato livello di carica: 200% SOC, 110% SOC, 130%). O fino a quando il dispositivo testato (automaticamente) interrompe o limita la ricarica. Sebbene la maggior parte degli standard fornisca una descrizione generale per tutti i tipi di dispositivi di accumulo di energia, altri descrivono test specifici per applicazioni EV, HEV e PHEV.

2.3.2 Sotto-scarica

Per affrontare un altro scenario di grande importanza, è generalmente richiesto un test di sotto-scarica (o scarica forzata). I rischi per la sicurezza durante la sovrascarica sono: inversione di polarità, che porta all'ossidazione del collettore di corrente (*rame*) e al *plating* sul lato del catodo; . formazione di dendriti con conseguente cortocircuito interno.

Durante il test di sotto-scarica, una batteria completamente carica viene scaricata (ad esempio velocità di 1C per 1,5 ore, velocità di C/3) finché il dispositivo sottoposto a prova interrompe o limita la scarica. La grande variabilità dei parametri dei test rilevati nei vari documenti valutati porta alla conclusione che l'esito dei test dipende dal tipo di prova effettuato, ovvero della norma tecnica presa in riferimento. Per questo motivo è necessaria l'armonizzazione dei parametri di test per consentire test comparabili.

Tabella 2. Condizioni di prova per la prova di sovraccarica a livello di cella (C), modulo (M), pacco (P) e veicolo (V).

Region of applicability	International				EU and further countries [#]	USA			Korea	India	China	
Overcharge parameters	SAE J2464	SAE J2929	ISO 12405-1 (2)(3) ^{###}	IEC 62660-2 (3)	UN/ECE-R100.02	UL 2580	USABC	FreedomCAR	KMVSS18-3	AIS-048	QC/T 743	
Level (C, M, P,V)	C M P	P	P	C	C M P V	C M P	C M P	M P	P	C M P	C P	
Passive overcharge Protection device	Operational	Operational	Operational		Operational if relevant to the outcome of the test	Operational	Operational				Electronic protection circuit removed [!]	
Non-passive protective device	Disabled	Disabled	Disabled				Disabled					
Charge rate	a) 1C CC and b) at max. current supplied by regenerative braking or charging system (or 3C) (C) 1C CC (M, P)	Max. possible rate for the application	5C (HP) 2C (HE)	5I _t (HEV) 1I _t (BEV)	≥ C/3 and < max. current within the normal operating range specified by the manufacturer	5I _t (HEV) (C) 1I _t (BEV) (C) Max. specified charging rate (M, P)	32 A CC* and < 450 Vdc		According to manufacturer's recommendation or 32 A CC until 1.5 x rated voltage followed by constant voltage	C/10	3I ₃ (≈ 1C)	9I ₃ (≈ 3C)
End of charge	> 200% SOC or destructive factor (e.g. thermal runaway)	*	> 130% SOC, > 55 °C or **	2 V _{max} reached or 200% SOC	** or 2 x rated capacity	2 V _{max} reached or 200% SOC (C) *** or 110% rated capacity, or a manufacturer specified limit or DUT failure (explosion, fire) (M, P)	200% SOC or 4 h	200% SOC or 4 h or DUT fail	150% SOC or 2.5 h after full charging	10 h	5 V or 90 min	10 V

Tabella 3. Condizioni di prova per la prova di sotto-scarica a livello di cella (C), modulo (M), pacco (P) e veicolo (V).

Region of applicability	International				EU and further countries [#]	USA			Korea	India	China
Overdischarge parameters	SAE J2464	SAE J2929	ISO 12405-1 (2)(3) ^{####}	IEC 62660-2 (3)	UN/ECE-R100.02	UL 2580	USABC	FreedomCAR	KMVSS18-3	AIS-048	QC/T 743
Level (C, M, P, V)	C M	P	P	C	C M P V	C M P	C M P	M P	P		C P
Passive overdischarge Protection device	Operational	Operational	Operational		Operational if relevant to the outcome of the test	Operational	Operational				Electronic protection circuit removed'
Non-passive protection device	Disabled	Disabled	Disabled				Disabled				
Discharge rate	Max. recommended current	1C (HEV/PHEV) C/3 (BEV)	1C (HP) C/3 (HE)	1I _t	≥ C/3 and < max. current within the normal operating range specified by the manufacturer	1I _t (C) Max. specified discharge rate (M, P)	1C		1C		I ₃ (≈ C/3)
End of discharge	- 100% SOC (C) or 0.0 ± 0.2 V (M)	** or 0 ± 0.2 V	25% of nominal voltage, 30 min after passing the normal discharge limits or ⁺⁺	90 min	⁺⁺ or 25% of nominal voltage	^{###} (M, P) 90 min (C)	1.5 h or until every cell is reversed for 15 min	1.5 h or until 50% of subassemblies have achieved voltage reversal for 15 min	30 min		0 V (C) A cell is 0 V (P)

CC: constant current. I_t : current in amperes which is expressed as $I_t (A) = C_n (Ah)/t (h)$ where C_n is the rated capacity of the cell ; n is the time base (hours) for which the rated capacity is declared. V_{max} maximum voltage specified by the manufacturer. ⁺ Until the charge device voltage is reached or the connection interface disconnects battery from charge device. ⁺⁺ Until the DUT interrupts the charging (discharging) by an automatic disconnect of the main contactors. ⁺⁺⁺ Termination by protective circuitry whether it is due to voltage or temperature controls. [#]Norway, Russia, Ukraine, Croatia, Serbia, Belarus, Kazakhstan, Turkey, Azerbaijan, Tunisia, South Africa, Australia, New Zealand, Japan, South Korea, Thailand and Malaysia. ^{##} Until the passive protection device(s) are activated, the minimum cell voltage/maximum temperature protection is activated, or the DUT has been discharged for an additional 30 min after it has reached its specified normal discharge limits, whichever comes first. ^{###} Higher temperature can be used according to agreement between the customer and the supplier. *When performing this test at less than the pack level, the voltage (series pack configuration) or the voltage/current (series/parallel pack configuration) shall be scaled down appropriately. ** Until the connection interface disconnects battery from discharge load.

3 Procedura adottata per le prove in ENEA

Le prove eseguite in ENEA, in considerazione delle possibilità offerte dalla strumentazione e dalle installazioni, sono state impostate secondo una procedura adattata alle circostanze.

Le fasi di prova possono essere distinte in questo modo:

- **Attività preliminari:** Preparazione delle celle/batterie (ispezione visiva, peso iniziale, ecc.) ed effettuazione dei cicli di formazione [30] della carica. La formazione elettrica garantisce che le celle abbiano raggiunto un'adeguata stabilizzazione delle prestazioni, prima di iniziare l'effettiva sequenza di prova. La procedura prevede che le celle siano sottoposte ad una sequenza di cicli (che corrispondono ai cicli standard) così realizzati: • Scarica a C/2. • Pausa 1 ora. • Carica: prima fase di carica a corrente costante di valore C/2 fino al raggiungimento della tensione 4,15V, seconda fase di carica a tensione costante e corrente decrescente fino al valore di 0,5A. • Pausa 1 ora. La formazione elettrica si considera terminata quando la capacità di scarica relativa a due scariche consecutive non varia più del 3% del valore della capacità nominale. In generale, per il raggiungimento di tale condizione sono sufficienti dai tre ai cinque cicli di formazione.
- **Carica del DUT** fino allo stato di carica Previsto dalla prova . Riposo della batteria senza effettuazione di alcuna operazione elettrica per 24 ore e acclimatazione alla temperatura di prova, in genere 20°C.
- **Set up:** Predisposizione dell'apparecchio di alimentazione elettrica o di cortocircuito. Si disinseriscono le protezioni e il sistema di controllo elettronico BMS a meno che non si voglia controllare proprio l'efficacia di detti dispositivi.
 - Per l'**overvoltage** si imposta $I = I_{carica}$; $V = 1.05 V_{max}$. Si predispone la durata della prova, in genere 8 ore.
 - Per il **cortocircuito esterno** si applica una resistenza esterna di valore noto, per il tempo designato. Nel nostro caso è stato messo a punto un "contattore", per poter inserire la resistenza da remoto.
- **Esecuzione**
 - Avvio della erogazione di corrente oppure chiusura dell'interruttore di corto circuito e acquisizione dei parametri elettrici e termici. Avvio delle riprese video in campo visibile e infrarosso.
 - Stop della prova al verificarsi del primo dei seguenti eventi: Tempo superiore alle 8 ore; temperatura superiore ad un valore da definire in relazione alla temperatura massima di esercizio fornita dal costruttore; deformazione del contenitore o presenza di fenomeni indesiderati o pericolosi.
- **Verifica.** Riposo della batteria indisturbata per 72 ore in condizioni di sicurezza. Monitoraggio delle grandezze elettriche, della temperatura, dello stato di integrità

4 Prove eseguite in ENEA

Sono state effettuate prove di cortocircuito esterno e di *overvoltage*. Di seguito si riportano le condizioni di prova adottate e alcuni dei risultati ottenuti.

4.1 Corto circuito esterno

Il seguente scenario di prova è poi stato tradotto in procedura:

Eseguita l'ispezione iniziale il modulo andrà portato al valore di SOC iniziale previsto attraverso un fase di carica a C/2, si attenderà quindi il raggiungimento della stabilità termica del modulo all'interno dell'ambiente di test.

Si provvederà quindi a sottoporre il modulo alla seguente procedura di test:

- *Cortocircuitare la batteria con una resistenza esterna pari a quella interna di modulo (devono essere considerate anche le resistenze di connessione);*
- *Mantenere la batteria in questo stato per 1h.*

Al termine del test andranno ri-effettuati tutti i controlli visivi e strumentali pre-test.

Durante l'esecuzione dei test vanno monitorate le seguenti grandezze:

- *Tensione di modulo e cella (se disponibile);*
- *Corrente;*
- *SOC;*
- *Temperatura ambiente;*
- *Resistenza interna;*
- *Temperatura di modulo (tutti i valori interni disponibili);*
- *Tempo necessario al ripristino della stabilità termica.*

Durante l'esecuzione dei test il periodo di campionamento delle misurazioni dovrà essere pari almeno ad 1 sec.

Va monitorato qualsiasi rilascio di gas da parte della batteria e, se disponibile, la resistenza interna del modulo (se possibile).

Riguardo al test di cortocircuito, solo per i primi 60 sec successivi alla chiusura su corto del modulo, la tensione e la corrente ai terminali del modulo andranno misurate, e i loro andamenti registrati, per mezzo di un oscilloscopio con frequenza di campionamento compresa tra 1 e 2 kHz.

Riduzione della procedura in attività:

- PREPARAZIONE PROVA
 - Sistemazione della batteria nel campo sperimentale come per la prova precedente.
 - Equipaggiamento con termocoppie per misura di Temperatura: No. La misura della temperatura verrà effettuata con termocamera IR e termometro IR in dotazione laboratorio STMA
- ESECUZIONE PROVA
 - Collegamento dei poli della batteria all'apparecchio di corto circuito fornito da questo laboratorio.
 - Carica della batteria a 50 A fino a una tensione corrispondente al 90% di Stato di carica.
 - Scarica della batteria a 50 A fino a una tensione corrispondente al 10% di Stato di carica al fine di conoscere la capacità "ex ante".

- Carica della batteria a 50 A fino alla tensione di 28.9 V.
- Chiusura del contatto di corto circuito.
- Monitoraggio delle grandezze e dei fenomeni.
- Permanenza della situazione per 1 ora: in caso di incendio la presenza dello SPI assicura l'estinzione con le modalità appropriate.
- In caso di prova superata senza inconvenienti: ricarica (utilizzando tutte le prudenze del caso) e misura della capacità "ex post".
- In caso di superamento di questo step, monitorare la temperatura i successivi 3 giorni, lasciando in campo la batteria, quindi smaltire secondo la procedura allegata.
- Conclusione della prova e ripristino del Campo.

4.1.1 Caratteristiche DUT

La prova è stata effettuata su una cella Thunder Sky TS LFP 60 AHA [1]. Si tratta di una cella prismatica con catodo di composizione LiFFePO_4 da 60 Ah, adatte per la carica veloce.

La composizione chimica elementare fornita nella Scheda di Sicurezza, è la seguente (Figura 18):

LFP	
Chemical Element	Index
Fe	42%
P	16%
Mn	0.5%
Ca	0.3%
Graphite	5%
Na	0.01%
C	3.1%
Li	3.4%
PE	3.3%
Cu	10%
Al	6%
Lix	8%
F	3.3%

Figura 18. Composizione chimica percentuale di una cella LFP TS [1]

Con le seguenti specifiche tecniche (Figura 19).

4.1.2 Risultati

Sulla cella è stata eseguita una prova di cortocircuito. E, a distanza di 6 mesi, una prova di esposizione a fiamma, necessaria per la messa a punto del sistema di test. Il cortocircuito ha portato al venting della cella, durato oltre 4 minuti. L'esposizione a fiamma non ha messo in evidenza alcun fenomeno di *venting* o innescato fenomeni di *runaway*, ma ha portato alla combustione del contenitore di plastica e, a vista, sembra del separatore e dell'anodo: il peso (stimato) era ridotto a circa 50 grammi, contro un peso iniziale di 1,6 kg.

In Figura 20 si mostra il set up di prova, nel quale si vede il contattore (realizzato dal sig. F. Sacco – ENEA) e un termometro a IR. Nella Figura 21, si mostrano i fotogrammi della prova di esposizione a fiamma. La prova di cortocircuito è stata filmata e ripresa con Termocamera FLIR TSC45: alcuni fotogrammi sono presentati in Figura 22.

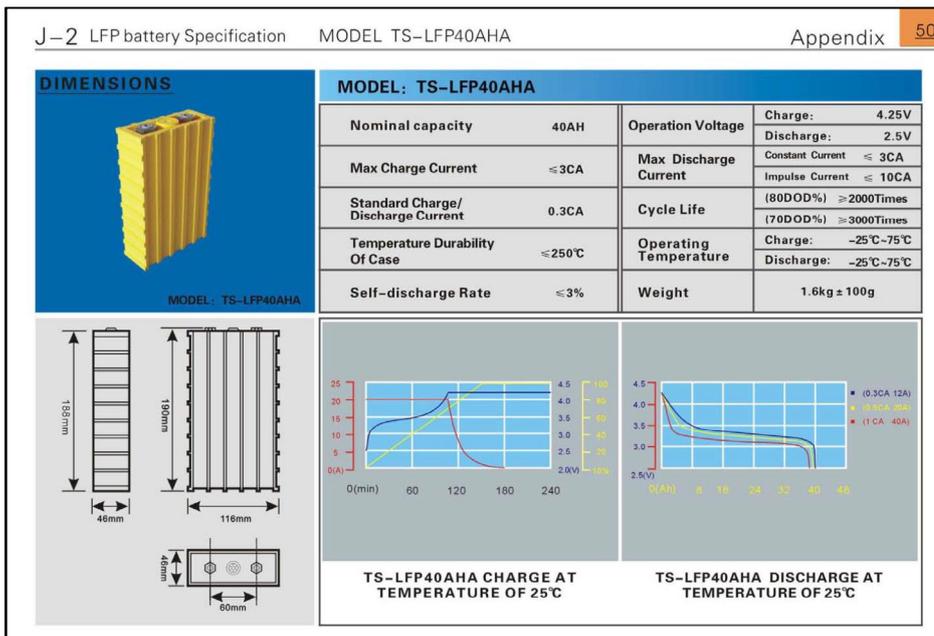


Figura 19. [1]

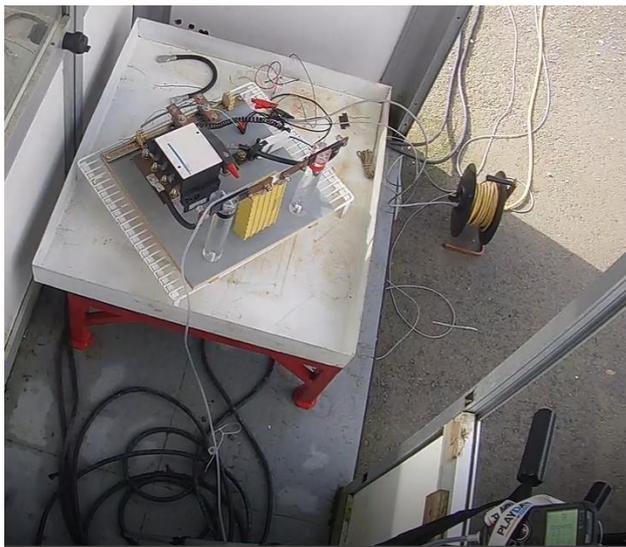


Figura 20. Setup di prova di cortocircuito con cella Tundersky TS LFP 60 Ah



Figura 21. Cella Tundersky TS LFP 60 Ah . Prova di esposizione a fiamma, fino a combustione completa

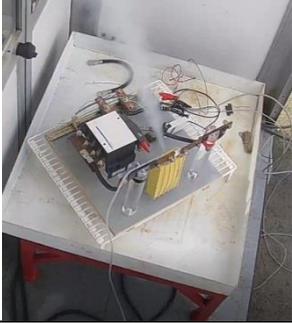
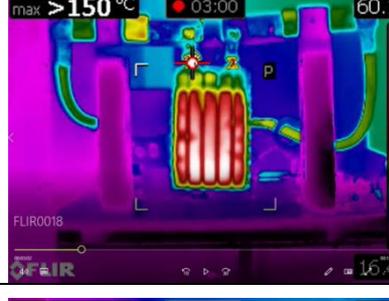
Tempo (mm:ss)	Ripresa Video	Ripresa termografica
1:24		
1:48		
2:42		
3:02		
6:10		

Figura 22. Cella Tundersky TS LFP 60 Ah . Prova di cortocircuito esterno

4.2 Overvoltage – sovra-carica

Le seguenti specifiche integrano la parte generale delle specifiche di cui al punto 4.1 di questo elaborato.

- Misura della Capacità (Ah) prima della prova attraverso un ciclo di carica e uno di scarica ($C_{t=0}$)
- La tensione del modulo (24 V) viene portata in 1 ora, a 28,8 V ovvero ad un 20% in più rispetto al valore nominale. Questa situazione corrisponde a SOC pari a circa 120%
- Il modulo viene mantenuto a SOC 120% per 6 ore
- Misura della Capacità (Ah) al termine della prova, attraverso un ciclo di carica e uno di scarica ($C_{t=fin}$)

4.2.1 Caratteristiche del DUT

Test preliminari di *overvoltage* sono stati eseguiti su celle planari del peso di circa 400 g.

La prova è stata poi eseguita sul DUT di nostro interesse (Figura 23), costituito da 14 celle elementari cilindriche del peso di circa 1,1 kg, per un peso totale di 18,5 kg. Le 14 celle sono impilate tutte nello stesso verso per formare il modulo completo di cui si mostra una immagine. Il **BMS era disattivato**. La tecnologia è Litio Nichel Cobalto Alluminio.

Le caratteristiche sono:

- Voltage range: 21.0 – 28.9 V
- Capacity 74.2 Ah
- Operating temperature: -20 up to +60 °C.

La composizione chimica totale in termini di materiali attivi è riportata in Tabella 5 (la composizione è stata ipotizzata dalla scrivente sulla base delle informazioni rese disponibili dai committenti, inclusa la Scheda di Sicurezza della cella elementare). In Tabella 5 sono riportate le classificazioni di pericolo delle sostanze componenti.



Figura 23

Tabella 4

Sostanza chimica	Quantità (g)	Totale su 14 celle (18,5 kg)
Nichel	2387	
Cobalto	415,8	
Litio	415,8	
Alluminio	1955,8	
Grafite (Carbonio)	2941,4	
Rame	2387	
Materiali polimerici	154	
Litio esafluorofosfato	616	
Vinylene Carbonato	616	
Carbonato di propilene	616	
Carbonato di etilene	616	
Carbonato di dimetile	616	
	13736,8	
Connettori, contenitori celle, contenitore batteria, elettronica di controllo, dispositivi scambio termico, ecc.	4763,20	

Tabella 5.

Sostanza	CAS	Pittogrammi GHS	Avvertenza	Indicazioni di pericolo (H)	CM R
LiNi _{0,8} CO _{0,15} Al _{0,05} O ₂	193214-24-3		Pericolo	H317, Cat. 1 H351, Cat. 2	-
Nichel	7440-02-0		Pericolo	Carc. 2; Skin Sens. 1; STOT RE 1; Aquatic Chronic 3; H351, H317, H372, H412 Fattore-M - Aquatic Acute: 1	C
Cobalto	7440-48-4		Pericolo	Flam. Sol. 1; Resp. Sens. 1; Skin Sens. 1; Aquatic Chronic 4; H228, H334, H317, H413	-
Litio	7439-93-2		Pericolo	Water-react 1; Skin Corr. 1B; H260, H314, EUH014	-
Alluminio	7429-90-5		Attenzione	H228, Cat. 2 H400, Cat. 1	-
Grafite (Carbonio)	7782-42-5		Attenzione	H319 H335	-
Rame	7440-50-8		Attenzione	H410, cat. 1	-
Litio esafluorofosfato	21324-40-3		Pericolo	H314, Cat. 1B	-
Vinylene Carbonato	872-36-6		Pericolo	H302, Cat. 4 H311, Cat. 3 H315, Cat. 2 H317, Cat. 1 H318, Cat. 1 H373, Cat. 2 - STOT RE 2; H411, Cat. 2	-
Carbonato di propilene	108-32-7		Attenzione	H319, Cat. 2	-
Carbonato di etilene	96-49-1		Attenzione	H315, Cat. 2 H319, Cat. 2 H335, Esposizione singola, Cat. 3	-
Carbonato di dimetile	616-38-6		Pericolo	H225, cat. 2	-

4.2.2 Risultati

La cella planare ha riportato fenomeno di *venting*, senza scoppio (Figura 24)

Il modulo prismatico prismatico ha dato luogo ad esplosione ed incendio (Figura 25) con proiezione di frammenti a circa dieci metri di distanza. L'esito della prova è stato più compiutamente descritto lo scorso anno [31].



Figura 24 Caso di venting dovuto a prova di overvoltage.



Figura 25. Rogo a seguito di test di overvoltage.

5 Conclusioni

Sulla base degli studi della normativa esistente e degli approfondimenti in corso e le attività sperimentali effettuate, sarà possibile sperimentare in campo procedure di prova più adatte ad intercettare il cosiddetto “caso peggiore” o *worst case*. La conoscenza dei principali fenomeni che avvengono nel corso di *overvoltage* e *short circuit*, le interconnessioni tra i due fenomeni e, specialmente, l’ampiezza dei fenomeni che possono portare al corto circuito interno, potranno consentirci di motivare sia le condizioni di prova adottate che interpretare i fenomeni che si presenteranno.

Le evidenze sperimentali, seppur minime, mostrano che questi due scenari di abuso elettrico, portano ad incendio o *runaway*. In particolare, va ricordato che i gas prodotti nel *venting* sono costituiti dagli elettroliti, dei quali molti sono infiammabili o possono diventarlo conseguentemente alla temperatura raggiunta durante il *venting* (interno cella e in prossimità del dispositivo di sfiato).

Gli studi devono proseguire, aggiungendo il test di sistemi di estinzione. Ma anche esplorando sistemi di prevenzione del rischio.

6 Riferimenti bibliografici

1. <http://www.thunderstruck-ev.com/Manuals/Thundersky%20Product%20Manual.pdf>
2. http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_lithium_ion_batteries
3. <http://batteryinformatics.com/>
4. Total Battery Consulting: “ Battery Safety and abuse tolerance report”. 2016
5. S. Santhanagopalan et al., J. Power Sources 194 (2009) pp. 550-557
6. https://batteryworkshop.msfc.nasa.gov/presentations/08_Safety%20Design%20Features%20of%20GS%20Yuasa%20Lg%20Li-Ion_TInoue.pdf
7. <http://www.baj.or.jp/e/safety/safety16.html>
8. Shriram Santhanagopalan, Premanand Ramadass , John (Zhengming)Zhang: “Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell”. Journal of Power Sources, Volume 194, Issue 1, 20 October 2009, Pages 550-557. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.002>
9. 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>
10. C. Di Bari, S. Constà, G. Marconi, P. Russo, P. Papillo: “Norme tecniche applicabili ai sistemi di accumulo stazionario realizzati con celle litio-ione e sodio: analisi critica e valutazione della rispondenza alle necessità di indagine ai fini della sicurezza”. Report RdS/PAR2016/XXX (in corso di pubblicazione). Settembre 2017
11. http://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_measure_internal_resistance
12. UN/ECE Regulation No. 100.02. Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to specific requirements for the electric power train; 2013.
13. IEC 62660-2. Rechargeable cells standards publication secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles Part 2: reliability and abuse testing; 2011.
14. Unkelhaeuser T, Smallwood D. SAND99-0497-USABC: United States advanced battery consortium electrochemical storage system abuse test procedure manual;1999.
15. SAE J2464. Electric and hybrid electric vehicle rechargeable energy storage system (RESS) safety and abuse testing; 2009.
16. Conte FV, Gollob P, Lacher H. Safety in the battery design: the short circuit. World Electr Veh J 2009;3.
17. Mendoza-Hernandez OS, Ishikawa H, Nishikawa Y, Maruyama Y, Umeda M. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. J Power Sources 2015;280:499–504.
18. Conte FV, Gollob P, Lacher H. Safety in the battery design: the short circuit. World Electr Veh J 2009;3.
19. Okazaki S, Higuchi S, Kubota N, Takahashi S. Predicted and observed initial short circuit current for lead-acid batteries. J Appl Electrochem 1986;16:631–5.
20. AIS-048. Battery operated vehicles – safety requirements of traction batteries; 2009.
21. UN 38.3; Recommendations on the transport of dangerous goods manual of test and criteria, 6th revised edition; 2015.

22. UL 1642. UL standard for safety for lithium batteries; 2007
23. Conte FV, Gollob P, Lacher H. Safety in the battery design: the short circuit. *World Electr Veh J* 2009;3.
24. Mendoza-Hernandez OS, Ishikawa H, Nishikawa Y, Maruyama Y, Umeda M. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. *J Power Sources* 2015;280:499–504.
25. Lamb J, Orendorff CJ. Evaluation of mechanical abuse techniques in lithium ion batteries. *J Power Sources* 2014;247:189–96. [116]
26. Wu A, Tabaddor M, Wang C, Jeevarajan J. Simulation of internal short circuits in lithium-ion cells. *Corp Res UL LLC* 2014.
27. Zhao W, Luo G, Wang C-Y. Modeling internal shorting process in large-format Li- Ion cells. *J Electrochem Soc* 2015;162:A1352–A1364.
28. Orendorff CJ, Roth EP, Nagasubramanian G. Experimental triggers for internal short circuits in lithium-ion cells. *J Power Sources* 2011;196:6554–8.
29. Jones HP, Chapin JT, Tabaddor M. Critical review of commercial secondary lithium-ion battery safety standards. European Space Agency, (Special Publication). In: *Proceedings of the ESA SP 4th IAASS conference 'making safety matter'*; 2010.
30. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci: “DEFINIZIONE DELLA PROCEDURA SPERIMENTALE DI INVECCHIAMENTO DELLE CELLE LITIO-IONE”. Report RdS/PAR2015/194. Settembre 2016
31. C. Di Bari, E. Rossi e F. Conigli, R. Calvigioni, C. Manni, I. Morriello, F. Messale: “RAPPORTO TECNICO SUL CALCOLO DEL CARICO DI FUOCO, SULLA METODOLOGIA DI PROVA ADOTTATA E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI DELLE PROVE DI INCENDIO (PARTECIPAZIONE AL FUOCO) ED ESTINZIONE EFFETTUATE SU LITIO METALLICO E SU CELLE LITIO-IONE”. Report RdS/PAR2015/199. Settembre 2016