



Ricerca di Sistema elettrico

Prove di abuso effettuate in campo aperto su sistemi litio-ione

Cinzia Di Bari, Michele Mazzaro



PROVE DI ABUSO EFFETTUATE IN CAMPO APERTO SU SISTEMI LITIO-IONE

Cinzia Di Bari (ENEA), Michele Mazzaro (CNVVF)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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: il Nucleo Investigativo Antincendi del CNVVF per aver messo a disposizione le proprie attrezzature ed il proprio personale; Manlio Pasquali (ENEA) per le riprese video, i colleghi di ISER CAS SPI: Ilario Morriello e Francesco Conigli; Ennio Rossi e Stefano Costà (ENEA).

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROVE DI ABUSO SU BATTERIE LITIO-IONE <i>SOFT-POUCH NCM</i>	6
2.1 INFORMAZIONI SUI DISPOSITIVI IN PROVA.....	6
2.1.1 <i>Cella</i>	6
2.1.2 <i>Modulo batteria</i>	9
2.2 PIANO DI PROVA, STATO DI AVANZAMENTO E PROCEDURE.....	11
2.3 GESTIONE DELLA SICUREZZA DELLE PROVE E BONIFICA AREA DI PROVA.....	11
2.3.1 <i>Gestione della sicurezza delle prove</i>	11
2.3.2 <i>Gestione dei rifiuti</i>	12
3 RISULTATI SPERIMENTALI.....	14
3.1 ABUSO MECCANICO: TAGLIO DELLA CELLA CARICA (P3-1 E P3-2).....	15
3.2 ABUSO TERMICO: ESPOSIZIONE A FIAMMA.....	18
3.2.1 <i>Cella 100%SOC (P4)</i>	19
3.2.2 <i>Cella scarica (P5)</i>	20
3.3 MODULO 48 CELLE: ESPOSIZIONE A FIAMMA (P6).....	23
3.4 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA EX ANTE E EX-POST.....	28
3.4.1 <i>Caratterizzazione ex-ante [9]</i>	28
3.4.1.1 Scarica.....	28
3.4.1.2 Apertura.....	28
3.4.1.3 Campionamenti e analisi.....	29
3.4.2 <i>Caratterizzazione ex-post dei residui di combustione mediante SEM-EDS [10]</i>	32
3.4.3 <i>Caratterizzazione di una cella rigonfiata (swelling)</i>	36
3.4.3.1 Scarica della cella.....	36
3.4.3.2 Campionamento fase aeriforme e analisi gas.....	36
3.4.3.3 Apertura cella ed esame morfologico.....	39
3.4.3.4 Campionamenti ed analisi della fase solida.....	42
4 CONCLUSIONI.....	47
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	48
6 ALLEGATO 1 – SPECIFICHE TECNICHE CELLE EIG C020.....	49
7 ALLEGATO 2 - MSDS CELLE EIG C020.....	50

Sommario

Dopo alcune prove preliminari effettuate presso impianto FARO sito nel CR Casaccia, presso il campo prove delle Scuole Centrali Antincendi delle Capannelle (RM) sono stati eseguiti due gruppi di prove: il primo, ad agosto 2017 e il secondo a febbraio 2018. Il presente rapporto tecnico riguarda le prove di abuso effettuate a febbraio 2018 su celle litio ione EiG C020 e su un modulo di accumulo stazionario sperimentale costituito da 48 celle EiG C020. Sono state effettuate le seguenti prove di abuso: cella carica 100% SOC - taglio della cella carica + ingresso acqua; cella carica 100% SOC e cella scarica: esposizione a fiamma; modulo da 48 celle – esposizione a fiamma. Si presentano, inoltre, i risultati delle prove e le analisi chimico-fisiche effettuate ex- ante e ex-post dal Dipartimento di Chimica della Università “Sapienza” nell’ambito dell’accordo. Le analisi ex post riguardano una cella carica e una cella scarica sottoposte a prove di esposizione a fiamma. E’ stata inclusa anche una sezione riguardante l’analisi chimico fisica di una cella rigonfiata, con particolare riferimento alla composizione chimica dei gas che si sono sviluppati all’interno: la cella era stata sottoposta a cicli di invecchiamento, che sono stati sospesi causa danneggiamento della cella.

Di particolare rilievo le conclusioni chimico analitiche e di igiene industriale delle analisi ex-post a seguito di esposizione a fiamma e swelling effettuate da Bacaloni e altri [9]:

- “ si conferma la **pericolosità dei residui** di stress termici/combustione delle celle, in particolare si rileva la formazione di particelle di cobaltite non più adesa al catodo di dimensioni anche inferiori a 10 μm , potenzialmente **aerodispersibili ed inalabili sino perlomeno a livello tracheobronchiale**”;
- “l’aumento, apparentemente ingiustificato, dei cristalliti del materiale catodico della cella con rigonfiamento potrebbe essere spiegato con il **surriscaldamento locale** che ha anche provocato lo sviluppo di vapori dei solventi altobollenti”.

1 Introduzione

Il presente rapporto tecnico riguarda le prove di abuso effettuate su celle litio ione EIG C020 e su un modulo di accumulo stazionario sperimentale, realizzato dai colleghi del laboratorio ENEA DTE PCU STMA e che costituisce il caso studio sul quale si sono basate tutte le attività svolte negli anni precedenti, inclusi gli studi preliminari sulla sicurezza dei sistemi di accumulo di ione .

Tali studi hanno consentito di presentare al Corpo Nazionale dei vigili del fuoco le prime valutazioni sulla sicurezza dei sistemi di accumulo di ione e portare alla definizione di un Accordo di Collaborazione tra ENEA e CNVVF firmato dagli organi di vertice lo scorso 21 giugno 2017, a seguito del quale ci siamo immediatamente attivati per una fattiva collaborazione sul piano pratico, iniziando questa prima campagna di prova.

Dopo alcune prove preliminari effettuate presso impianto FARO sito nel CR Casaccia, nell'ambito di tale accordo, il NIA del CNVVF ha messo a disposizione il proprio personale e la propria strumentazione presso il campo prove delle Scuole Centrali Antincendi delle Capannelle (RM), dove sono stati eseguiti due gruppi di prove: il primo, ad agosto 2017 e il secondo a febbraio 2018. Questo ha consentito anche di sopperire alla mancanza di personale Enea, rendendo possibile l'esecuzione delle prove programmate in Enea, sulla base degli studi effettuati nel corso degli anni precedenti e delle conoscenze anche pratiche acquisite nell'impianto FARO, in un ambito professionalmente competente delle questioni inerenti l'incendio e l'esplosione. I risultati delle prove, così come la loro programmazione e la loro interpretazione, ricevono in questo rapporto tecnico una prima organizzazione, fermo restando che la documentazione fotografica, video e in termocamera IR , a nostra disposizione (realizzata in parte da Enea e in parte del corpo nazionale dei vigili del fuoco) dovrà essere collegialmente valutata, sulla base di questi primi risultati forniti in ambito di ricerca di sistema. Questa esperienza ci consentirà, inoltre, di mettere a punto un ulteriore effetto di prove su celle similari acquistate nell'ambito del progetto elettromobilità, operando in modo più sistematico e consapevole.

Le prove hanno seguito un piano di sperimentazione opportunamente concordato e di seguito illustrato. I risultati del primo gruppo di prove sono stati parzialmente presentati nel rapporto tecnico PAR 2016 [1] : questo RT si riferisce al secondo gruppo di prove, eseguite nel corso del 2017.

2 Prove di abuso su batterie litio-ione *soft-pouch* NCM

Le prove hanno seguito un piano di sperimentazione opportunamente concordato e illustrato in dettaglio nel RT (Tabella 1) e sono state eseguite: dal personale del CNVVF, Nucleo investigativo antincendio, insieme al personale ENEA DTE PCU STMA. Sono stati eseguiti campionamenti dei residui solidi di combustione da parte dell'Università "Sapienza" di Roma e di tecnici specializzati, necessari per la caratterizzazione dei rifiuti alla fine della raccolta e del conferimento in discarica. Le prove sono state riprese con fotocamera e termocamera IR e sono state eseguite alla temperatura ambientale media¹ di 6 °C e 85% umidità, ovvero in presenza di pioggia, e vento a 17 km/h.

2.1 Informazioni sui dispositivi in prova

Le prove sono state condotte sui seguenti dispositivi (DUT, *device under test*): celle EiG C020 e sistema di accumulo sperimentale realizzato con celle della stessa tipologia (Figura 1).



Figura 1. Cella EiG C020 e modulo accumulo stazionario

2.1.1 Cella

Le specifiche tecniche delle celle sono presentate in Tabella 1. Le celle sono dotate di un dispositivo di venting presente tra i terminali (una zona della *coffee-bag* a saldatura controllata) e sono adatte all'impiego automotive, anche se sono state utilizzate dai colleghi ENEA per la realizzazione di un sistema di accumulo stazionario e sembra non siano più reperibili sul mercato.

In Tabella 2, sulla base della Scheda di Sicurezza (MSDS) resa disponibile dal fornitore (Appendice 1) ed ulteriori considerazioni effettuate precedentemente [2], si propone una stima della composizione chimica di cella, effettuata dalla scrivente, non tenendo conto dei numerosi additivi presenti in mescola [3], quali [4]:

- SEI forming improver
- Cathode protection agent
- LiPF6 salt stabilizer
- Safety protection agent
 - o Overcharge protector
 - o Fire-retardant additive
- Li deposition improver
- Other
 - o Ionic salvation enhancer
 - o Al corrosion inhibitor
 - o Wetting agent and viscosity diluter

¹ <https://www.ilmeteo.it/portale/archivio-meteo/Roma/2018/Febraio/22>

In Tabella 3 viene proposta la classificazione di pericolo dei componenti attivi e in Tabella 4, a titolo di esempio, un sunto delle proprietà chimico fisiche dei componenti attivi di una cella NCA.

Tabella 1

		EiG C020 soft pouch
Chimica		LiNiCoMnO ₂ ² (Ni:Co:Mn=5:2:3)/anodo in grafite
Caratteristiche elettriche	Tensione nominale	3,65 V
	Capacità	20 Ah
	Energia specifica	Wh/kg 174
	Densità di potenza	2300 W/kg
	Velocità di carica C(Cont)	0.5
	Velocità di scarica C(Cont)	10
	Limiti di tensione	Charge: V 4,15 Discharge: V 3,0 (Raccomandato)
Caratteristiche termiche	Temperatura operativa	-30°C / +55°C
	Temperatura raccomandata per la ricarica	0°C / + 40°C
	Temperatura di Stoccaggio (conservazione)	-30°C / + 55°C
Dimensioni fisiche	Forma	A bustina
	Diametro	-
	Dimensioni	mm217 x mm 129x7,2 mm
	Peso tipico	kg 0,450
	Volume	-

Tabella 2. Composizione percentuale stimata a titolo di esempio, sulla base di considerazioni arbitrarie

		Cella EiGC020 (0,450 kg)
Sostanza chimica	Composizione %	Quantità (g)
LiNiCoMnO ₂ (Ni:Co:Mn=5:2:3; 7% in Li)	30	135
<i>Di cui, litio</i>	<i>2,1 (7% di 30%)</i>	<i>9,45</i>
Alluminio	12	54
Grafite (Carbonio)	20	90
Rame	12	54
Materiali polimerici	1	4,50
litio esafluorofosfato	4,00	18,00
Vinylene Carbonato	4,00	18,00
Carbonato di propilene	4,00	18,00
Carbonato di etilene	4,00	18,00
Carbonato di dimetile	4,00	18,00
	TOTALE	427,5
Connettori, contenitori celle, contenitori batterie, elettronica di controllo, dispositivi scambio termico, ecc.		22,5

² <https://www.mtixtl.com/LiNiCoMnO2powderforLi-ionpowerbatteryathode200g/bottleNiCoMn.aspx>

Tabella 3. Classificazione ed etichettatura delle principali sostanze contenute in una cella EiG C020

Sostanza	CAS	Pittogrammi GHS	Avvertenza	Indicazioni di pericolo (H)	C M R
LiNiCoMnO₂ (Ni:Co:Mn=5:2:3)	346417-97-8		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	-
Manganese	7439-96-5		Attenzione	H228 Solido infiammabile	
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	-

Tabella 4. Proprietà chimico fisiche dei materiali attivi per cella NCA. Fonte [2]:

Sostanza chimica	Numero CAS	Stato fisico in c.n.	PA/PM (g/mol)	Tfus (°C)	Teb (°C)	Densità (g/cm3 a 25 °C)	Densità vapore (Aria=1)	Tensione di vapore	Punto infiammabilità (°C)	Limite inf infiamm %V	Limite sup infiamm %V	Temperatura autoaccensione (°C)	Temperatura di decomposizione (°C)	Reattività	Solubilità a 20 °C	pH soluzione a 20 °C
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	193214-24-3	Solido, polvere < 0,5 mm	34,18	> 1000	ndd		ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd
Grafite (Carbonio)	7782-42-5	Solido, polvere	12,01	3652 - 3697 °C		1,90	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd
Litio esafuorofosfato	21324-40-3	solido - polvere	151,91	200 dec	na		ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	200,00	ndd	ndd	ndd
Vinilene Carbonato	872-36-6	liquido	86,05	15 °C a 1010 hPa	162 °C a 1013 hPa		ndd	ndd	83,3 - vaso chiuso	ndd	ndd	355 a 1007,3 - 1013 hPa	ndd	ndd	515 g/l a 20,2 °C	ndd
Carbonato di propilene	108-32-7	liquido	102,09	-55,00	240,00		ndd	0,17 hPa a 20°C; 1,31 hPa a 50 °C	132 °C - vaso chiuso	1,80	14,30	ndd	ndd	ndd	solubile	7 a 200 g/ml
Carbonato di etilene	96-49-1	solido cristallino	88,06	35 - 38 °C	243-244 °C a 987 hPa	solido	ndd	ndd	143 °C - vaso chiuso	ndd	ndd	ndd	ndd	ndd	ca. 88,1 g/l a 20 °C	5,5 - 7,0 a 88,1g/L a 25 °C
Carbonato di dimetile	616-38-6	liquido	90,08	2-4 °C	90,00	1,07	3,11	96 hPa a 37,8 °C; 24 hPa a 21,1 °C	16 °C - vaso chiuso	4,22	12,87	ndd	ndd	ndd	insolubile	ndd

2.1.2 Modulo batteria

Il sistema di accumulo originario era formato da 10 moduli batteria (Figura 2) ed era stato messo a punto dai tecnici ENEA per la stabilizzazione della rete elettrica asservita alla Funicolare di Bergamo: si trattava di un progetto sperimentale [5] realizzato sempre in ambito della Ricerca di Sistema.

Un modulo, di dimensioni esterne di 100 x 20 x 33 cm e peso inferiore a 30 kg, è costituito da 48 celle EIG C020 installate con distanziatori e fissate su 4 punti (Figura 3). Il modulo è dotato di ventole e setti di ventilazione. Oltre al materiale delle celle (0,450 kg x 48 = 21,6 kg), sono presenti materiali plastici (ventole, portacelle, distanziatori e rivestimenti dei cavi elettrici) e altri materiali metallici (contenitore esterno, cavi elettrici, griglie di protezione delle ventole, minuteria, saldature) (Figura 4 e Figura 5).



Figura 2. Sistema di accumulo Enea e modulo batteria

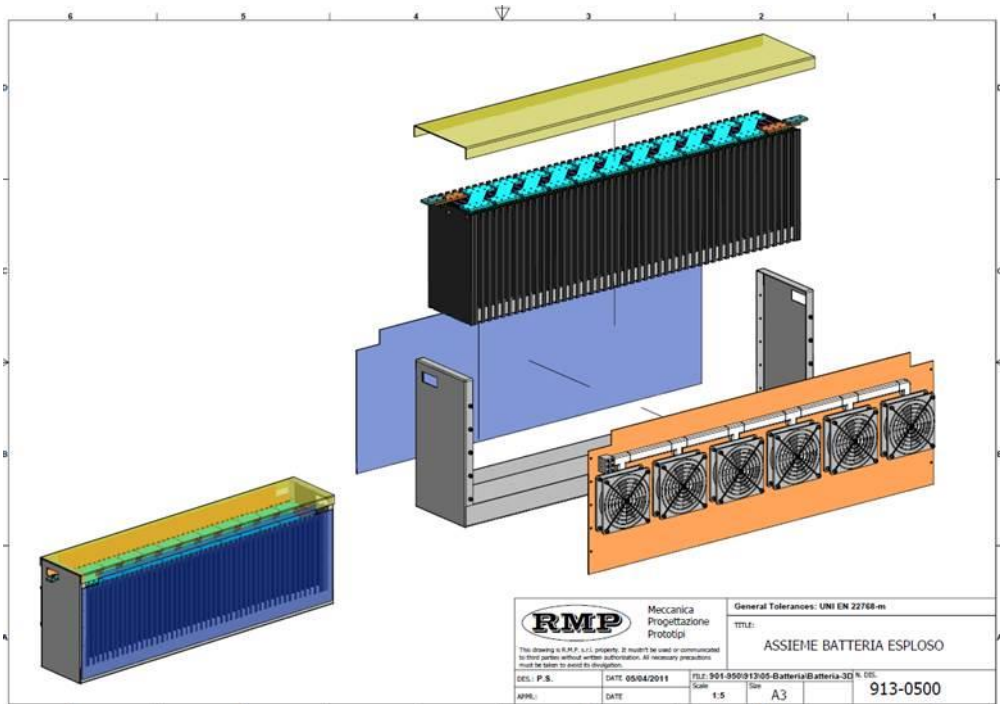


Figura 3. Esploso del modulo batteria



Figura 4. Dettagli del modulo batteria



Figura 5. Griglia di protezione delle ventole e porta celle

2.2 Piano di prova, stato di avanzamento e procedure

Le prove sulle celle EiG C020 si sono svolte in due campagne distinte, riepilogate in Tabella 5: sulla campagna di prova del agosto 2017 i cui test sono riepilogati in Tabella 6, già è stato relazionato [1]; alla campagna di prove che si è svolta a febbraio 2018 è dedicato questo rapporto tecnico. Alcuni dei test previsti, non sono stati effettuati, come risulta dalla tabella 5.

Le celle sono state prelevate da uno dei sei sistemi di accumulo disponibili per le prove. Per ciascuna cella è stata effettuata l'ispezione visiva ai fini del controllo dell'integrità e ne è stato controllato lo stato di carica. Su alcune delle celle selezionate è stata effettuata, due giorni prima della campagna di prove, la **Carica al 100% SOC** effettuata secondo le specifiche tecniche, utilizzando un Alimentatore da laboratorio ad 1 Canale (0...80 VDC 60 A) con taratura certificata LAT] _Elektro-Automatik, EA-PS 8080-60 2U: in questa prima fase esplorativa, non sono stati raccolti tutti i dati elettrici, in quanto la finalità fondamentale delle prove era di tipo fenomenologico. Sulle celle cariche, sono state effettuate le prove P3 e P4. Sulla cella scarica, la prova P5.

Per quanto riguarda il Modulo da 48 celle, dopo il controllo di integrità del modulo e delle celle ed un controllo sommario dello stato di carica, si è proceduto alla esposizione a fiamma e all'estinzione dell'incendio con acqua.

2.3 Gestione della sicurezza delle prove e bonifica area di prova

Il piano di prova ha previsto modalità operative per l'esecuzione delle prove in sicurezza e per il ripristino e bonifica dell'area di prova. In sintesi, si veda ai paragrafi successivi.

2.3.1 Gestione della sicurezza delle prove

L'area di prova è stata interdetta agli estranei e ai non addetti e le prove sono state eseguite da personale del CNVVF addestrato per la lotta incendio e munito dei necessari DPI. Gli operatori ENEA hanno in conformità con la loro declaratoria mansionale (Scheda Posto di Lavoro, SPDL) e con i DPI a loro assegnati e si sono occupati della carica delle celle e della acquisizione dei dati, attenendosi alle disposizioni del CNVVF. Gli operatori della Squadra di Pronto intervento (SPI) del Cr Casaccia si sono occupati della ripresa video e con termocamera, attenendosi alle disposizioni del CNVVF

Tabella 5.

	ID	DUT	Prova	Caratterizzazione chimico fisica	Stato avanzamento
Sessione di prova agosto 2017		Cella EiG C020	Vedi Tabella 6	[6]	
Sessione di prova febbraio 2018	P1	Cella EiG C020	Prova di Sovra-carica		Non effettuata
	P2		Prova inversione polarità (utilizzato per il test di Pile al litio metallico)		Non effettuata
	P3-1		Prova 1 con taglio della cella carica + ingresso acqua con tempo di latenza		SI
	P3-2		Prova 2 con taglio della cella carica ed inclinata + ingresso acqua immediato C4		SI
	P4		Esposizione a fiamma di cella carica al 100% SOC	[7]	SI
	P5		Esposizione a fiamma di cella scarica (SOC ?)		SI
	P6	Modulo 48 celle	Esposizione a fiamma ed estinzione del fuoco		SI

Tabella 6. Sessione di prova Agosto 2017 [1]

Abuso termico	Combustione completa cella scarica
Prove di estinzione del fuoco	Estinzione con CO2
	Estinzione con schiuma
	Estinzione con acqua nebulizzata
	Estinzione con acqua liquida
	Estinzione con polvere
Abuso meccanico	Urto con maglio perforante
	Prova di piegatura
	Schiacciamento da martellamento
	Danni ripetuti

2.3.2 Gestione dei rifiuti

La gestione dei rifiuti e la bonifica del campo sono stati effettuati secondo la **informazioni fornite di seguito**, dal personale CNVVF in collaborazione del personale SPI. I rifiuti sono stati inertizzati e avviati allo smaltimento. L'azienda addetta allo smaltimento per conto ENEA ha assistito alle prove ed effettuato campionamenti sui residui solidi secondo la loro procedura di accettazione e conferimento dei rifiuti, basate sulle informazioni preliminari fornite dalla scrivente, e di seguito sintetizzata.

A. RIFIUTI SOLIDI

- a. Residui da combustione batteria e estinzione del fuoco. Il rifiuto è una miscela solida contenente i composti che derivano dalla combustione delle batterie e quelli utilizzati per lo spegnimento dell'incendio. Sulla base di ragionevoli considerazioni chimiche, si stima possano essere costituiti da: ossidi di metalli pesanti, tra cui nichel e cobalto; ossidi di Litio e possibili fluoruri metallici; residui della combustione di materiali plastici; polvere inerte usata come agente estinguente e composti residui dall'estinzione. Il residuo è da considerare prevalentemente cancerogeno.
- b. Batterie parzialmente incendiate. Il rifiuto è costituito da batterie litio-ione parzialmente combuste e dai materiali utilizzati per lo spegnimento dell'incendio. Il residuo è da considerare prevalentemente infiammabile e cancerogeno. Sulla base di ragionevoli considerazioni chimiche, si stima possano essere costituiti da: residui della combustione e

- della polvere inerte usata come estinguente; materiale attivo delle batterie, incombusto; litio metallico; Solventi organici infiammabili.
- c. Batteria esternamente integra a fine prova di abuso. Qualora il sistema di accumulo, al termine della prova si presenti inalterato, il SA costituisce di fatto una batteria giunta a fine vita a causa di abuso: essa va quindi inertizzata con sabbia (come da SDS) e classificata come rifiuto solido pericoloso.
- B. **RIFIUTI LIQUIDI.** Sono quelli provenienti dalla estinzione dell'incendio. Essi verranno raccolti e smaltiti secondo le procedure in vigore presso il Centro Capannelle.
- C. **Classificazione dei rifiuti.** Per tutti i rifiuti prodotti nel Campo Prove nel corso dei test in oggetto, ed elencati ai punti b e c, si suggerisce, la seguente classificazione: Codice CER: 16 05 06; Codici identificazione pericoli : HP3, HP4, HP5, HP7, HP13.
- D. **Etichettatura contenitori.** sono stati impiegati contenitori per la raccolta di rifiuti pericolosi (bidoni gialli) in cui i rifiuti sono stati mescolati con sabbia (inertizzazione). I contenitori sono stati etichettati (Figura x) con le seguenti informazioni.



Figura 6

3 Risultati sperimentali

Le prove sono state eseguite all'aperto, nelle seguenti condizioni atmosferiche³ (Tabella 7):

Tabella 7

22 Febbraio 2018	Dati rilevati
Temperatura media	6 °C
Temperatura minima	3 °C
Temperatura massima	9 °C
Punto di rugiada	3 °C
Umidità media	83 %
Umidità minima	75 %
Umidità massima	93 %
Visibilità media	20 km
Velocità del vento media	11 km/h
Velocità massima del vento	17 km/h
Raffica	-
Pressione media sul livello del mare	1000 mb
Pressione media	-
Pioggia	n/d
Fenomeni	 Pioggia
Condizione Meteo	pioggia e schiarite

Tabella 8. Sintesi dei risultati

			Riferimento ai paragrafi
Abuso meccanico su cella EiG 100% SOC	P3-1	Prova 1 con taglio della cella carica + ingresso acqua con tempo di latenza	§ 3.1
	P3-2	Prova 2 con taglio della cella carica ed inclinata + ingresso acqua immediato	
Abuso termico su cella EiG	P4[7]	Esposizione a fiamma di cella carica al 100% SOC	§ 3.2.1
	P5	Esposizione a fiamma di cella scarica (SOC ?)	§ 3.2.2
Abuso termico su modulo da 48 celle	P6	Esposizione a fiamma del modulo	§ 3.3

³ <https://www.ilmeteo.it/portale/archivio-meteo/Roma/2018/Febraio/22>

3.1 Abuso meccanico: taglio della cella carica (P3-1 e P3-2)

Sono state effettuate due prove successive su due celle cariche al 100% SOC. In entrambi i casi è stato praticato un taglio in testa alla cella tra i due terminali (Figura 7), dove ci attendiamo la presenza di un “indebolimento” della saldatura della bustina utilizzato come dispositivo di *venting*. Utilizzando una manichetta antincendio, è stata poi gettata acqua verso il taglio (Figura 8).

Per motivi organizzativi, solo per la seconda prova sono disponibili dati parziali di termografia IR.

Le due prove differiscono per la tipologia del taglio, per l’allestimento e per il tempo intercorso tra il taglio e l’immissione di acqua:

- Prova P3-1. Taglio su faccia piana e su spessore (47s) + allestimento (18s) = 65 s; durata immissione acqua: 12s.
- Prova P3-2: Taglio su spessore (1s) + allestimento (146s) = 147 s; durata immissione di acqua a 14s.

Più nel dettaglio:

- Nel primo caso (P3-1), il taglio è stato effettuato in due volte: il primo sulla faccia superiore tra i terminali (durata 2 sec) poi, **dopo 43 sec** si è provveduto a praticare un secondo taglio (durata 2 sec) nello spessore della cella tra i terminali (Figura 7, Figura 8). Seguono **18 sec di allestimento** e, quindi, l’immissione di acqua in testa per la durata di **12 sec**. Dopo altri **2 sec** si evidenzia produzione di gas, con aumento della produzione dopo 32 secondi e termine dopo 163 sec dall’inizio del taglio. Non erano presenti sorgenti di innesco, ma è ragionevole pensare che gli aeriformi emessi fossero composti da vapori del solvente. (Figura 9).
- Nel secondo caso (P3-2), il taglio è stato effettuato in una sola volta, è durato **1 sec** ed è stato praticato tra i terminali. Si è poi proceduto al posizionamento sul braciere e al sostegno con cunei di legno: l’operazione è durata 2min26sec (**146 sec**), cui ha fatto seguito immissione acqua in due volte, per un totale di **14 sec** (Figura 10); **dopo 20 sec (160 secondi dopo il taglio)** si ha un leggero rigonfiamento e la temperatura interna raggiunge i 17 °C (Figura 11), maggiore di quella esterna (T media esterna = 6 °C), intorno alla quale oscilla durante il test. Il rigonfiamento permane fino a circa 300 secondi dalla fine della immissione acqua, cioè fino al termine della prova (Figura 10) .



Figura 7



Figura 8



P3-1.1

Figura 9



Gopro7337-16s



Gopro7337-25s



Gopro7337-30s



Gopro7337-100s



Gopro7337-240s



Gopro7337-360s

Figura 10

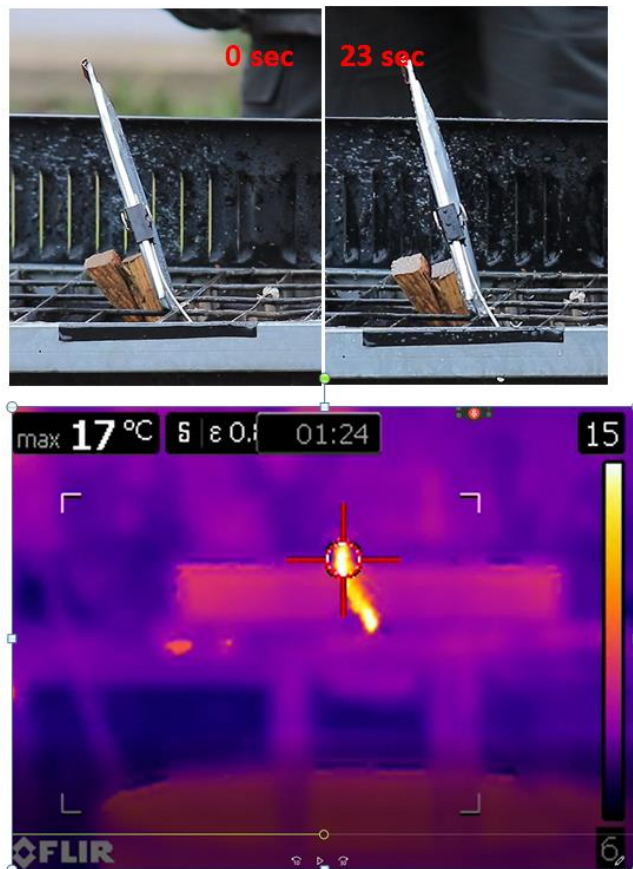


Figura 11.

3.2 Abuso termico: Esposizione a fiamma

La cella in prova (DUT) viene posizionata sul braciere. Segue l'accensione del bruciatore, così da determinare l'esposizione diretta della cella alla fiamma. L'erogazione del gas combustibile è interrotta appena è evidente l'inizio di fenomeni a carico della cella. Il bruciatore è alimentato a GPL con potenza max erogata di 7,5 kW (Figura 12).

La singola cella carica ha sviluppato un incendio intenso e di breve durata (circa un minuto) con intensa emissione di fumi (Figura 13). La singola cella scarica ha sviluppato un incendio poco intenso con emissione bassa ma costante di fumi. Il fenomeno ha avuto durata circa 7 minuti (Figura 14). I residui della combustione delle due prove sono stati prelevati (Figura 15).

Nei paragrafi successivi, segue ricostruzione dettagliata delle prove attraverso l'esame di fotogrammi selezionati dai filmati effettuati con telecamera e termocamera.



Figura 12. Fonte [8]



Figura 13 Prova di incendio su una cella EiG-C020 carica.



Figura 14 Prova di incendio di una cella EiG-C020 scarica.



Figura 15 Residui di celle EiG-C020 dopo prove di incendio.

3.2.1 Cella 100%SOC (P4)

Dopo 2 secondi dalla accensione del braciere, la cella ha iniziato ad emettere fumi e subito dopo fiamma. Dopo 22 secondi la temperatura ha raggiunto i 300° C per raggiungere circa 600°C in meno di 10 secondi. La combustione è terminata dopo circa 70 secondi. In Figura 16 si mostrano alcuni fotogrammi della termocamera, con il tempo indicato in alto al centro. La Figura 17 fornisce la corrispondenza ai tempi della ripresa con telecamera, di cui alla Figura 18 e alla Figura 19.

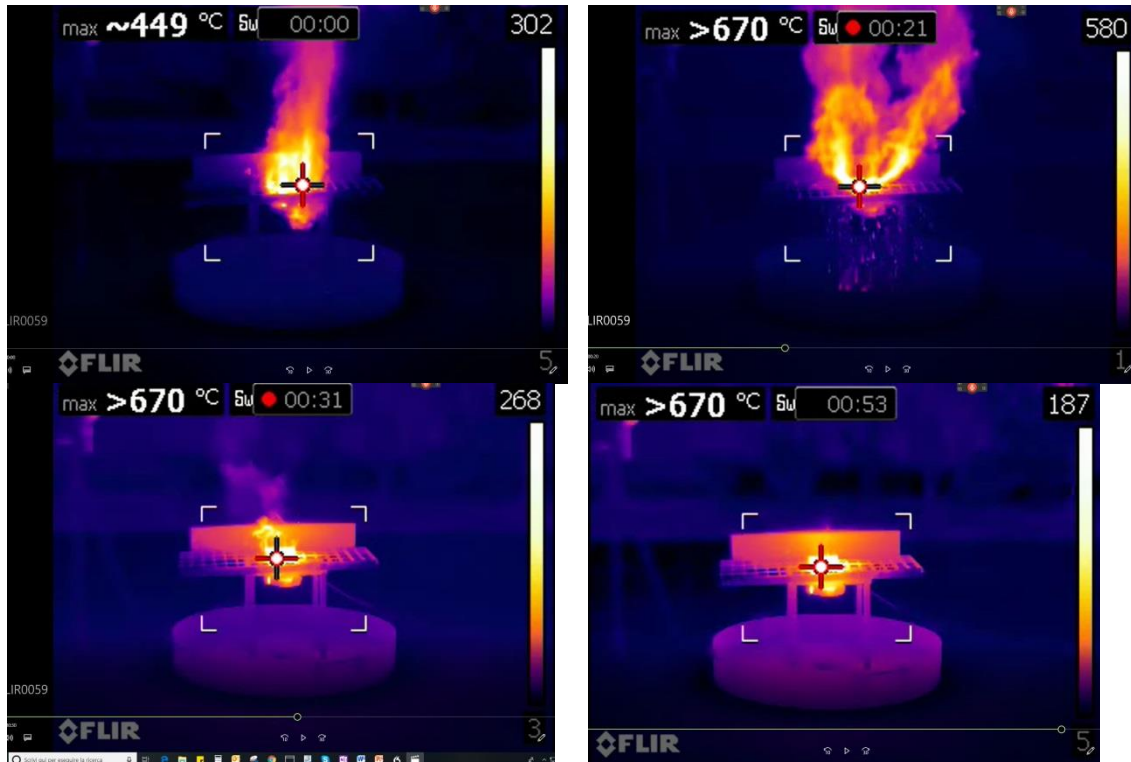


Figura 16. P4 - Cella carica – Termocamera. Fase centrale e termine incendio

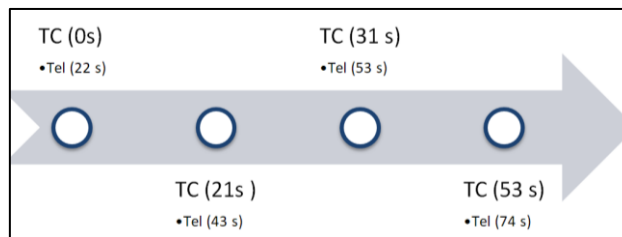


Figura 17. P4. Corrispondenza fotogrammi termocamera (TC) con fotogrammi telecamera (tel)



Figura 18. P4 – Cella carica. Telecamera. Accensione bruciere a 7 sec del filmato. Parte 1

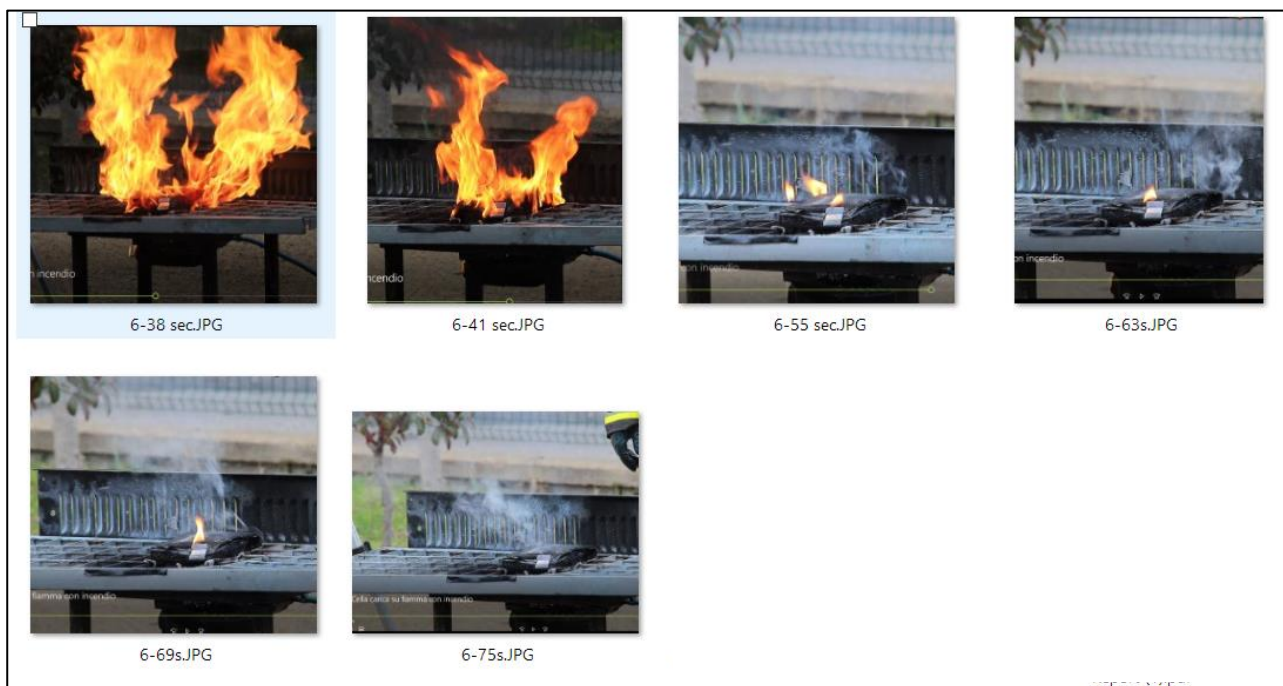


Figura 19. P4 – Cella carica. Telecamera. Parte 2

3.2.2 Cella scarica (P5)

La prova è durata complessivamente 473 secondi (circa 8 minuti), a partire dall'accensione del bruciatore. A 7 secondi dall'accensione, si è avuto sviluppo di fumi che è continuato per alcuni secondi (bruciatore spento), con conseguente deformazione della cella. Dopo 45 secondi è stata effettuata una nuova accensione del bruciatore, cui è conseguita l'emissione di fumi iniziata dopo oltre 25 secondi, con formazione di fiamma di modesta entità a partire da 74 secondi dalla prima accensione e termine dei fenomeni a 433 secondi (fotogramma 5-447s) e apertura della cella a libretto. Si è proceduto quindi alla rimozione dei residui, con una pala: la manipolazione ha aumentato l'apertura della cella e, quindi, il contatto con l'aria, provocando la ripresa lieve del fenomeno di combustione (Figura 20 e Figura 21).

Nel corso della prova la temperatura ha raggiunto valori massimi intorno ai 420° C (Figura 22).

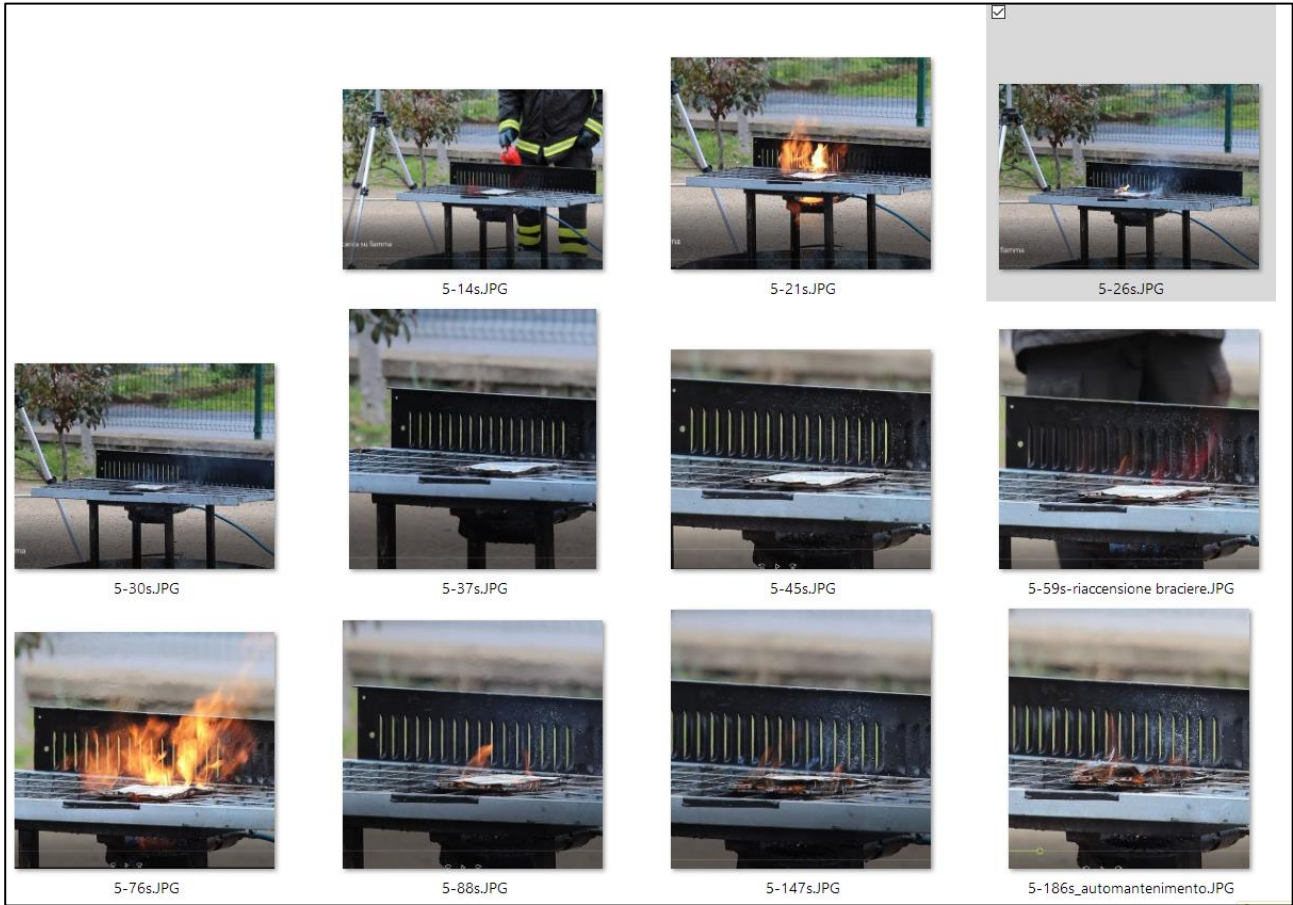


Figura 20. P5 – Cella scarica. Telecamera 2. Parte I (Accensione a 14 s e riaccensione a 59 s, dopo 45 s)

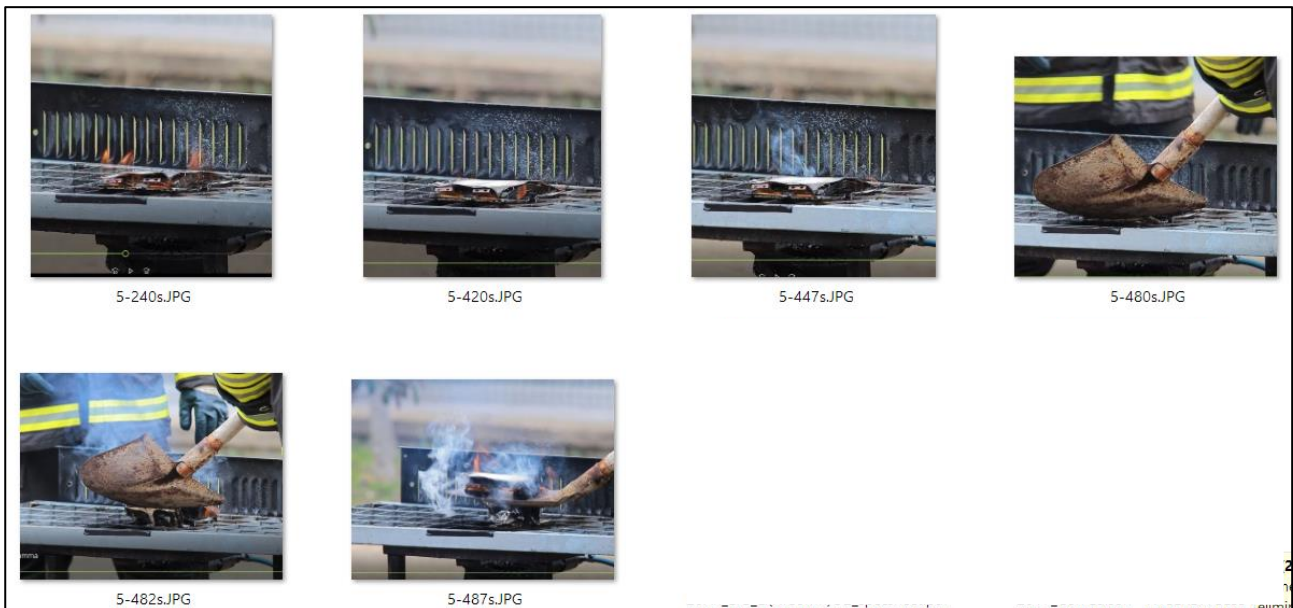


Figura 21. P5 – Cella scarica. Telecamera 2. Parte II

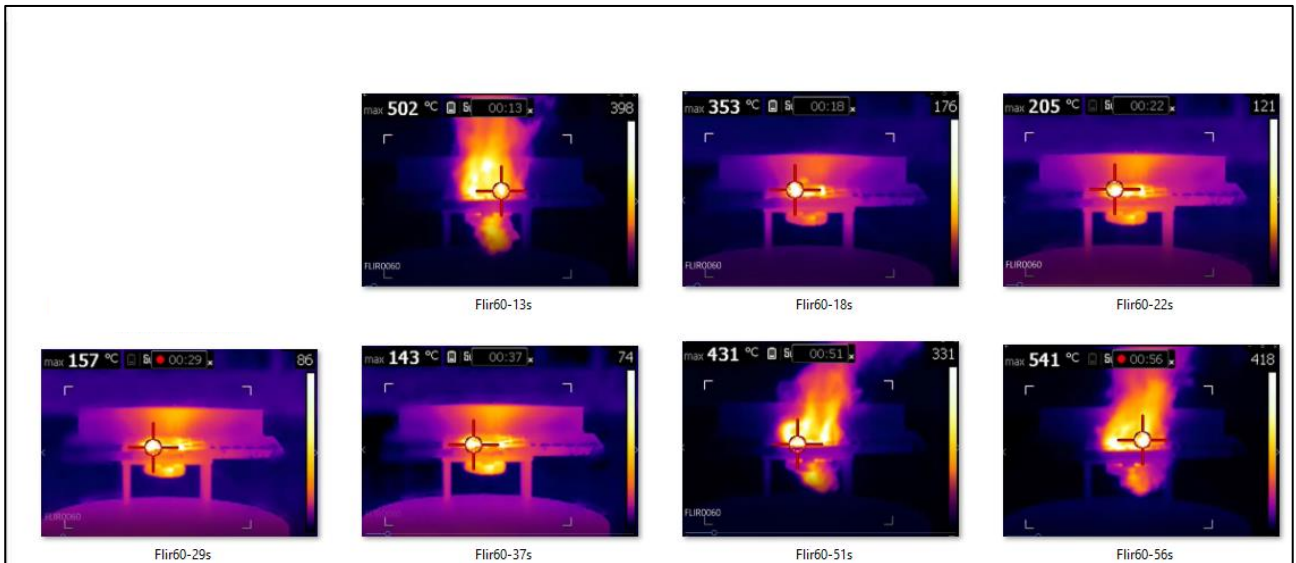


Figura 22. P5 FLIR 0060 -I parte

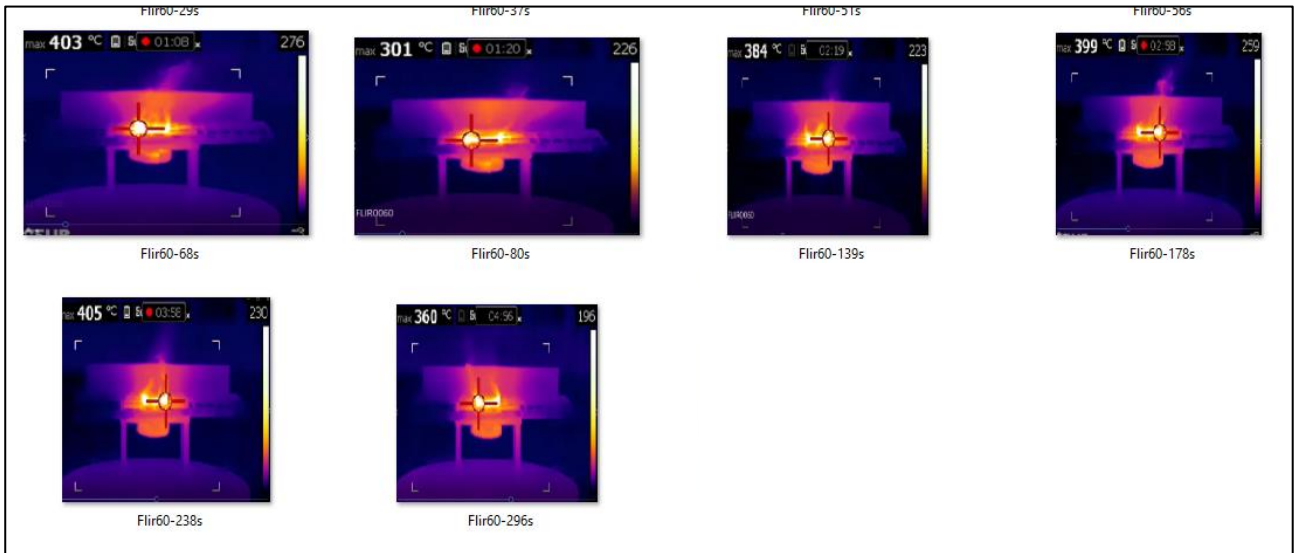


Figura 23. P5 FLIR 0060 -II parte

3.3 Modulo 48 celle: esposizione a fiamma (P6)

La prova effettuata sul modulo, si è svolta a seguire le prove precedenti. Si è osservata la formazione di fiamme di notevole intensità, altezza (circa 2 m) e durata e formazione di *jet-fire* di durata ed estensione significativa in rapporto alla grandezza del sistema di accumulo. La temperatura massima registrata è poco al di sotto dei 700° C (Figura 24 e Figura 25). La prova è durata circa 25 minuti (Figure da 26 a 30), ed è stata interrotta a 1191 secondi dall'accensione del bruciatore (circa 20 minuti), dalla estinzione con acqua da manichetta antincendio con ampia diminuzione della visibilità nell'area di intervento (Figura 30). Nelle figure successive (Figura da 31 a 33) si mostrano dei fotogrammi della termo camera, a partire dall'accensione del bruciatore (FLIR0064-55s): il *timing* è corrispondente ai fotogrammi ricavati dal video di una delle telecamere presenti sul campo (Figure da 26 a 30).



Figura 24. Fonte [8]

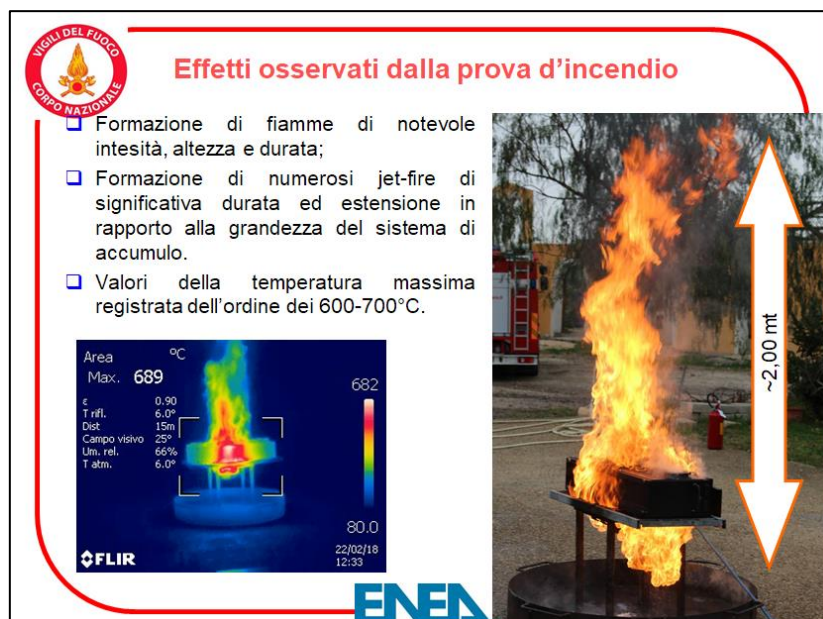


Figura 25 Fonte [8]

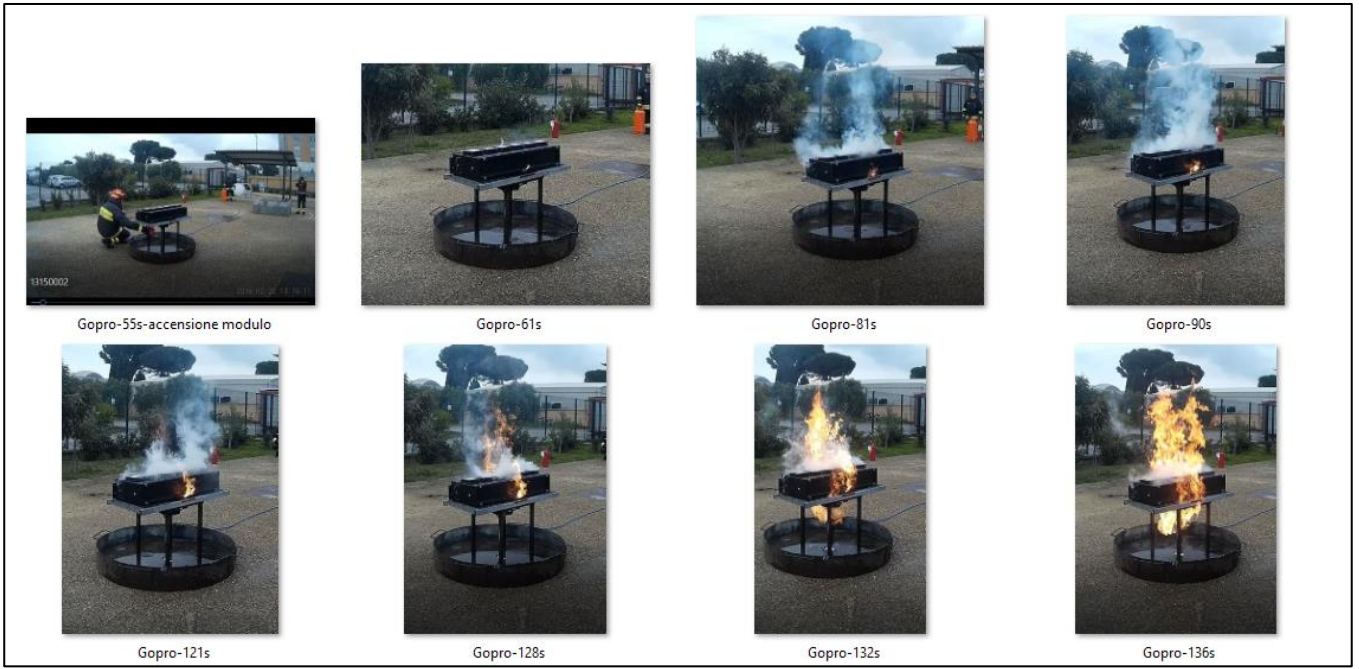


Figura 26

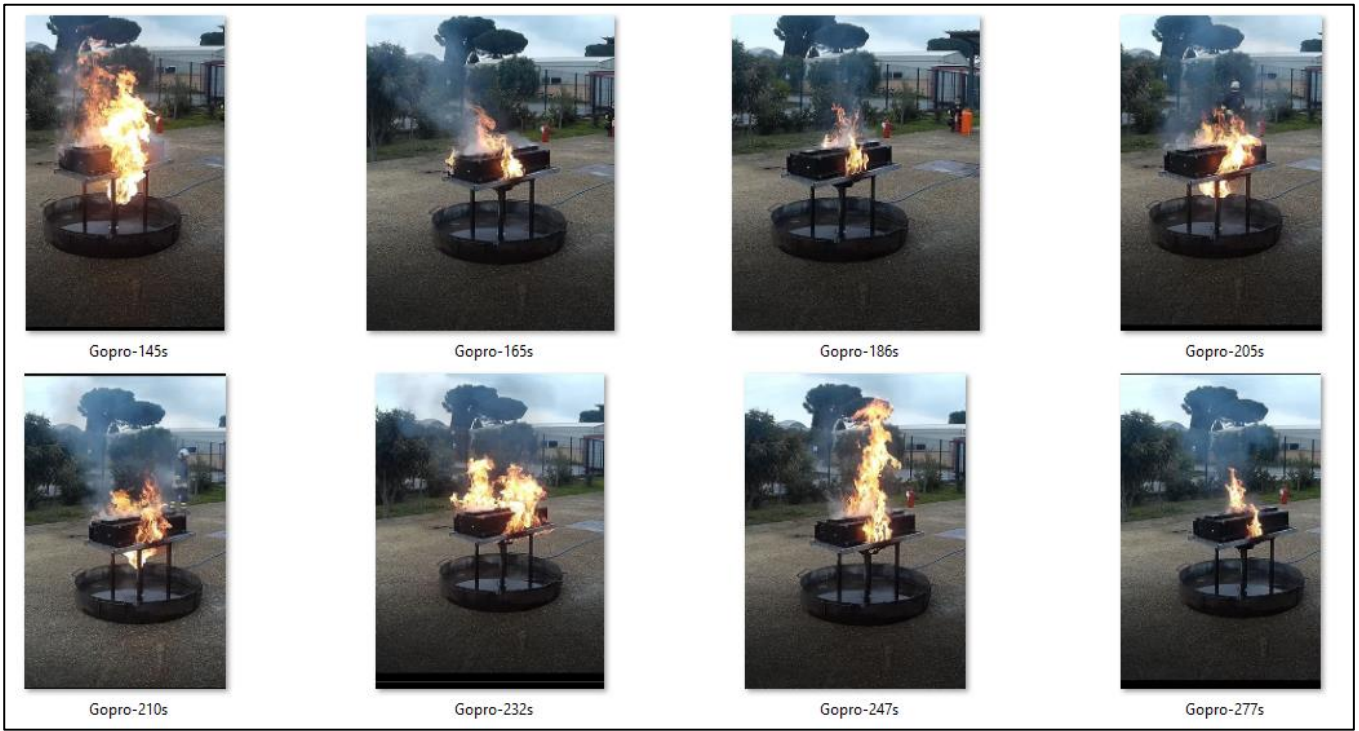


Figura 27

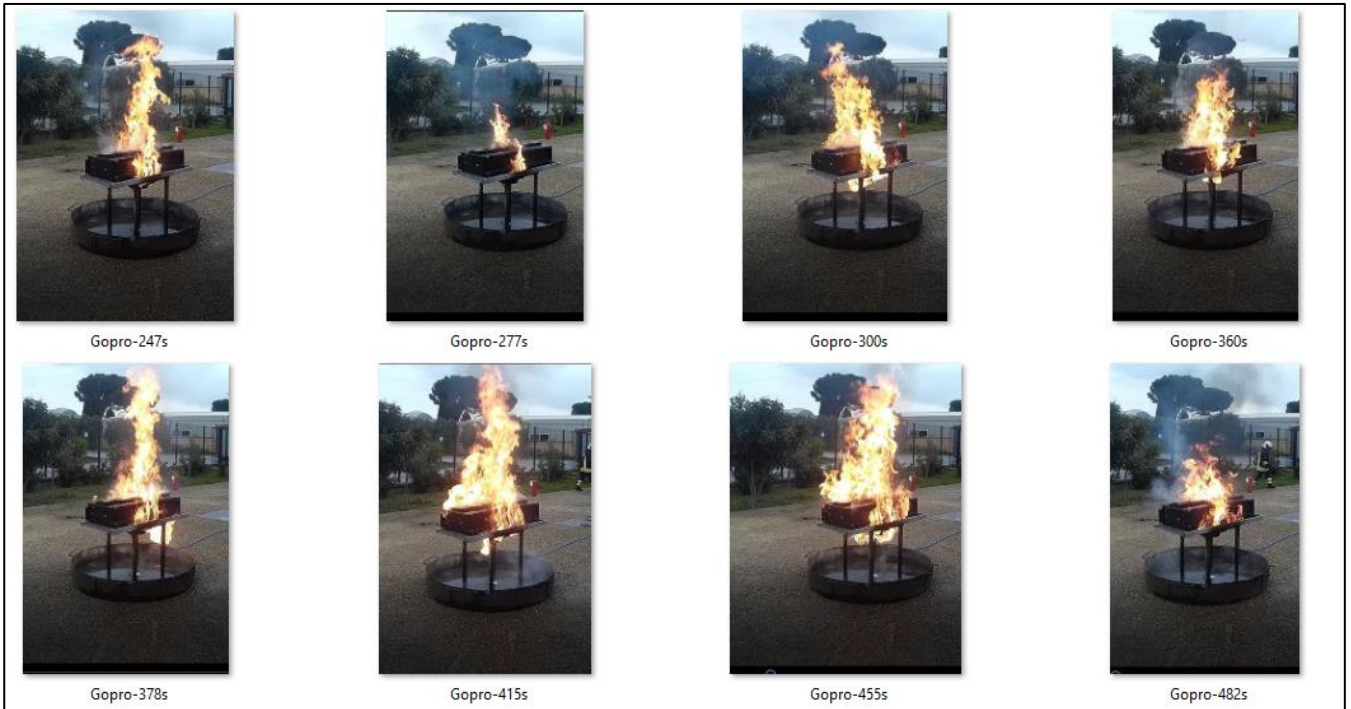


Figura 28



Figura 29

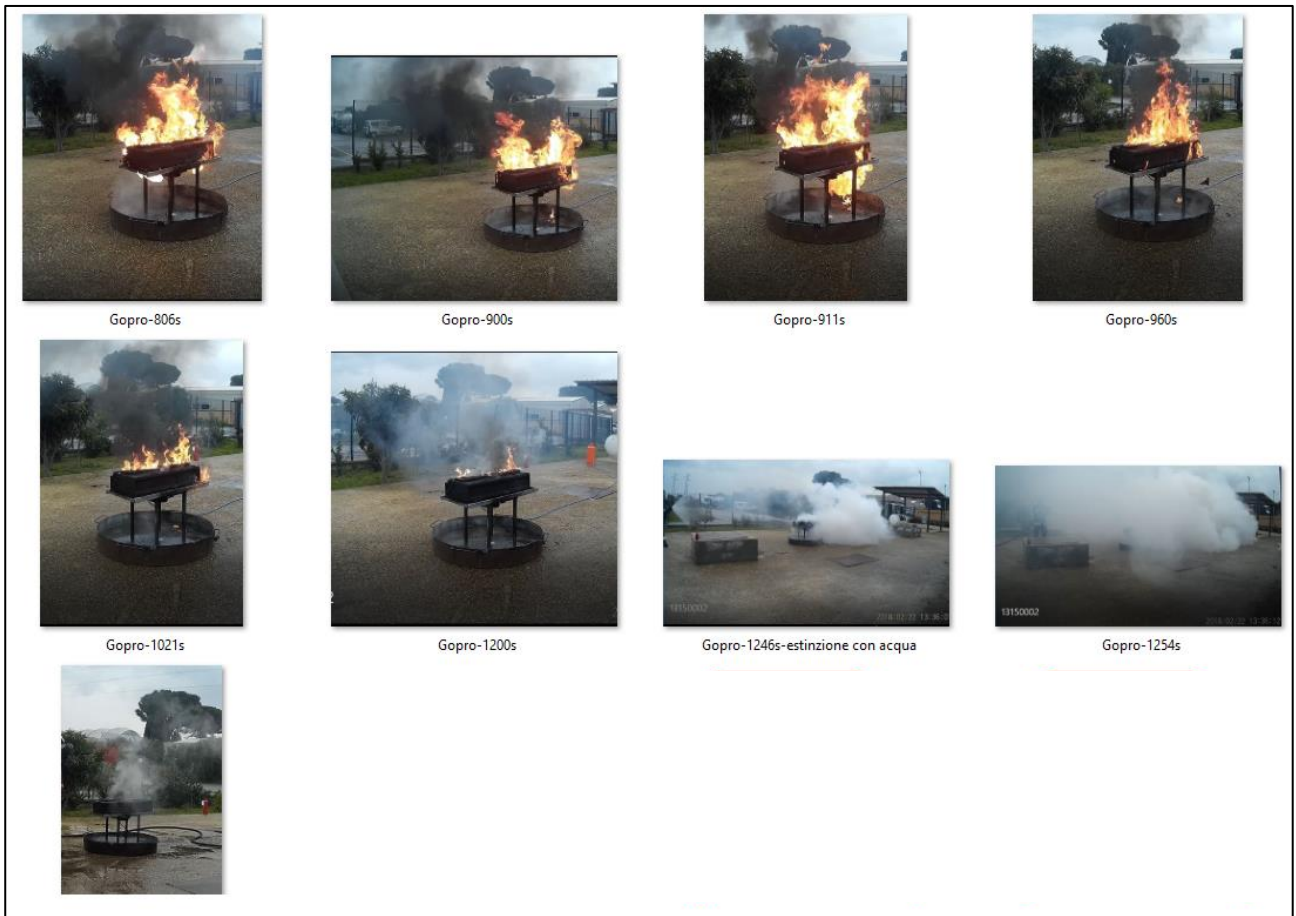


Figura 30

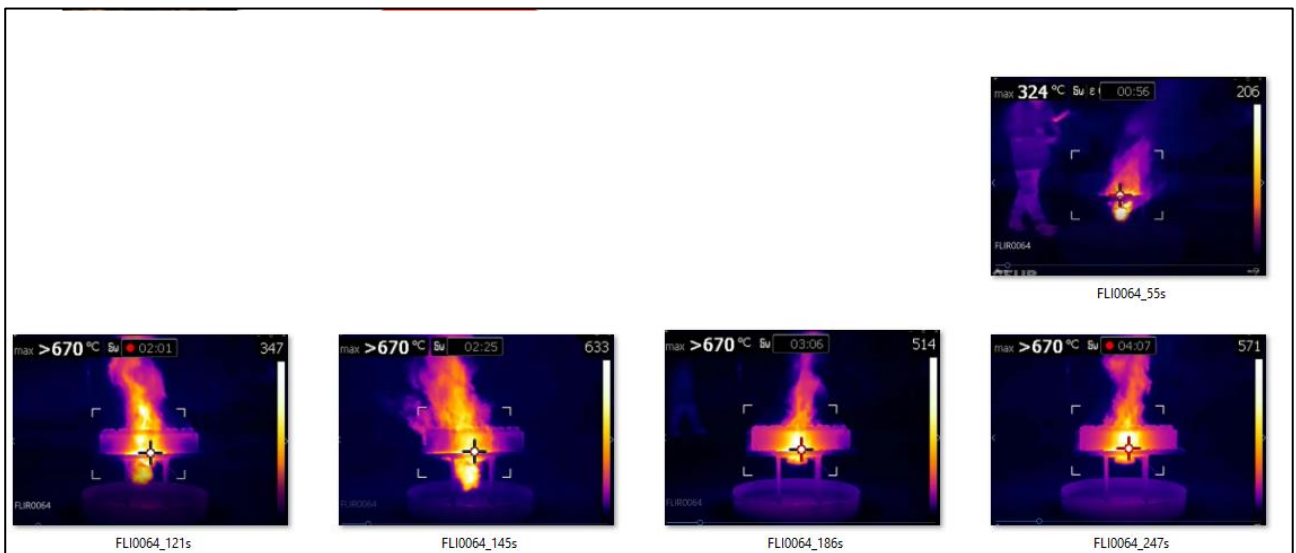


Figura 31

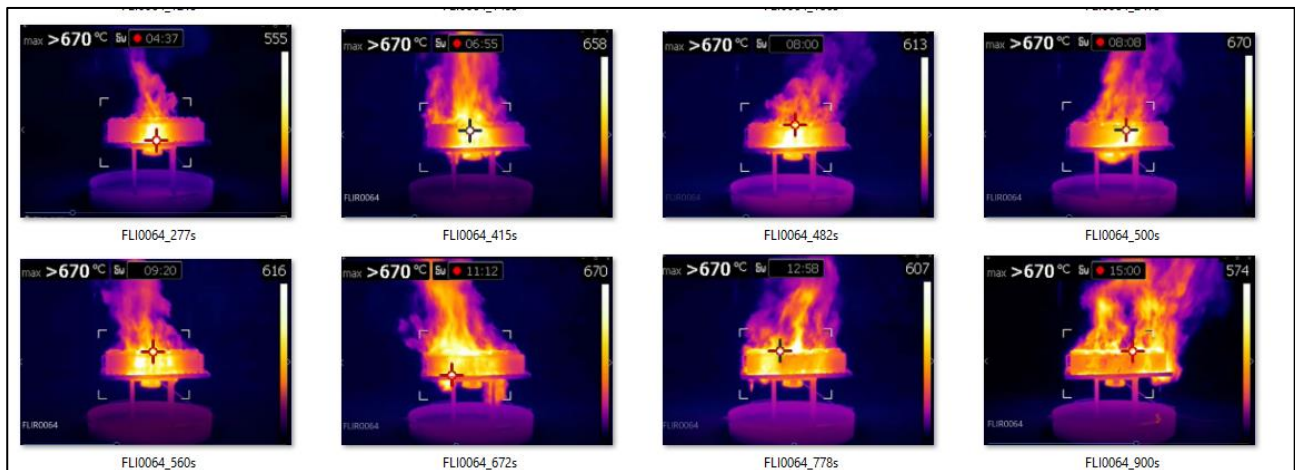


Figura 32

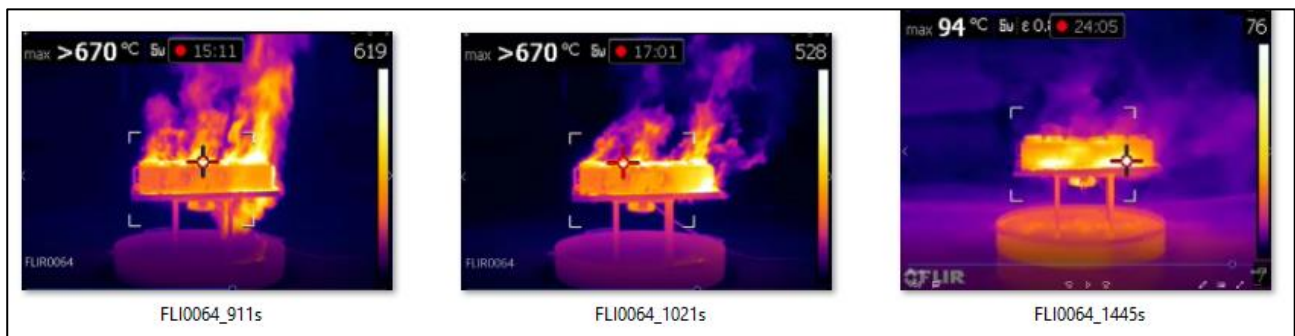


Figura 33

3.4 Caratterizzazione chimico fisica ex ante e ex-post

La caratterizzazione chimico fisica delle celle EiG è stata fatta nel corso del PAR 2016 e PAR 2017 da Bacaloni e altri nell'ambito degli accordi di collaborazione previsti nel Progetto elettromobilità [9], e del Progetto Accumulo [10]. Il motivo di questa "divisione" è dovuto al fatto che gli studi sul comportamento ad abuso di sistemi litio-ione sono iniziati nel Progetto Accumulo avendo come principale riferimento celle EiG CO20 vergini acquistate nell'ambito del progetto. Le informazioni di carattere chimico analitico è stato possibile acquisirle con l'ampiamiento delle attività sulla sicurezza attraverso la partecipazione al Progetto Elettromobilità e sono poi proseguite nel Progetto Accumulo e nel Progetto Elettromobilità come base di partenza per la caratterizzazione delle celle Panasonic 18650, alle quali è stata dedicata una campagna di prova specifica e più approfondita, grazie alle dimensioni delle celle che hanno consentito di effettuare la caratterizzazione del fuoco mediante calorimetria a cono [11].

Di seguito si riportano i risultati preliminari della caratterizzazione ex ante, della caratterizzazione ex post prove di esposizione a fiamma (prova P4) e, a completamento, della caratterizzazione della fase aeriforme e della fase solida di una cella rigonfiata (*swelling*), che costituisce una indagine preliminare alla messa a punto di metodologie per la caratterizzazione della composizione chimica degli effluenti gassosi provenienti da prove di abuso.

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti si è fatto ricorso alla tecnica SEM (Scanning Electron Microscope) che fornisce informazioni sulla morfologia, sulla natura chimica e sulle proprietà di superficie e degli strati sottostanti di campioni allo stato solido. Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è percorsa con un fascio elettronico, ciò genera due tipi di segnali: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi (*backscattered*). Gli elettroni secondari, o segnale SE (*Secondary Electron*), sono gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi sono prodotti dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza del campione in esame. In particolare, l'apparecchiatura utilizzata è equipaggiata con sonda EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*, spettrometria di diffrazione da retrodiffusione elettronica). Tale sonda si può usare, fra l'altro, utilizzando tecniche complementari, per identificazioni fisico-chimiche (appunto per accoppiamento diffrazione elettronica/ microscopia elettronica a trasmissione) in modo da aggiungere all'analisi morfologica la caratterizzazione della natura chimica mediante analisi elementare delle superfici esaminate.

3.4.1 Caratterizzazione ex-ante [9]

3.4.1.1 Scarica

La cella è stata portata ad una temperatura di 15°C e a queste condizioni la cella si è scaricata fino ad un potenziale pari a 3 Volt, con l'apparecchiatura e secondo il diagramma riportati in Figura 34 e Figura 35.

3.4.1.2 Apertura

La apertura è stata eseguita all'interno di un *glove-box* chiuso (Figura 36) ad atmosfera controllata (Argon); Pressione 1,2 mbar, O₂ < 1 ppm, H₂O 1 ppm. Il box di lavoro è dotato di una precamera per l'introduzione e il recupero di strumenti, campioni e materiale di consumo in genere, mantenendo inalterata la composizione atmosferica del box stesso; per questioni di sicurezza è importante non ci sia ossigeno, che in caso di cortocircuito reagirebbe con il solvente organico innescando esplosioni. Nel caso specifico sono stati utilizzati strumenti per il taglio e la manipolazione in ceramica, polvere estinguente (zeoliti), panni in Teflon (isolante per evitare corto circuiti), DMC (dimetilcarbonato, solvente di lavaggio, che frequentemente viene utilizzato nelle celle come solvente dell'elettrolita).

La sequenza di apertura e campionamento è dettagliata nelle immagini seguenti (Figura 37).

3.4.1.3 Campionamenti e analisi

Campioni del catodo, dell'anodo e del polimero: vedi immagini SEM con annessi gli spettri EDS della composizione chimica nelle Figure da 38 a 43.

Il catodo è del tipo NiCoMn (NCM); l'anodo è in carbonio; il materiale polimerico contiene prevalentemente carbonio.

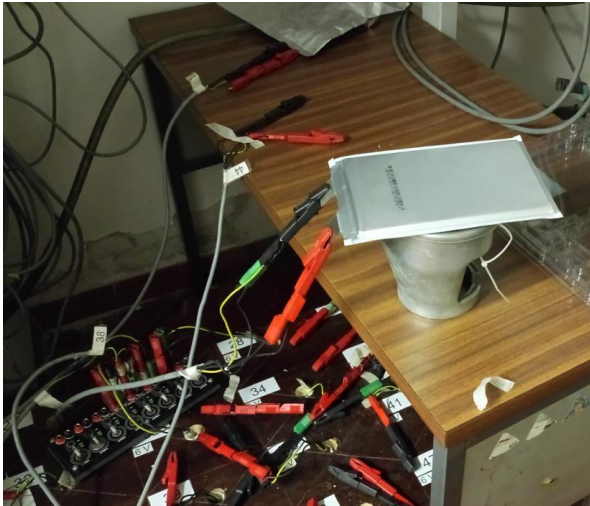


Figura 34 Procedura di scarica della cella vergine EiG modello C020.

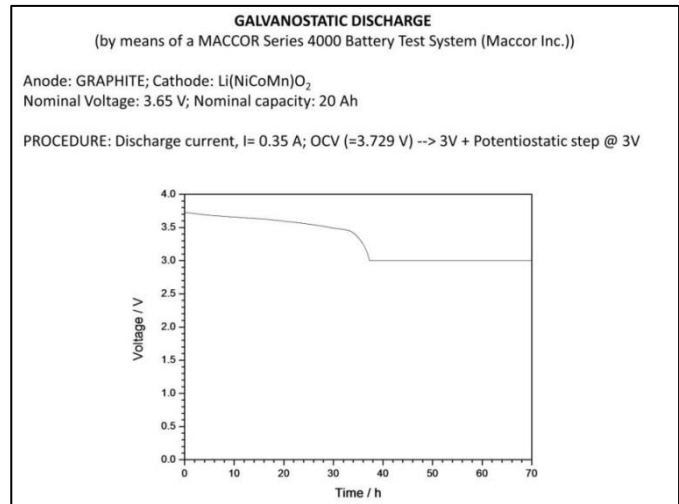


Figura 35 Diagramma di scarica della cella vergine EiG modello C020.



Figura 36 Glove-box

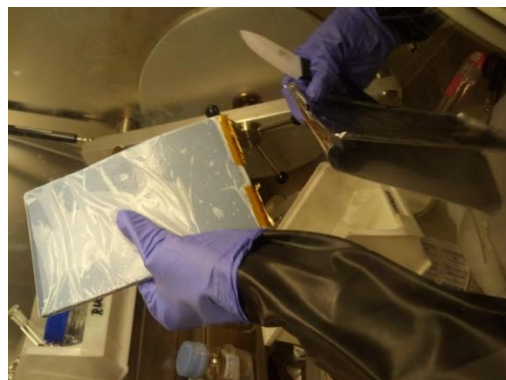
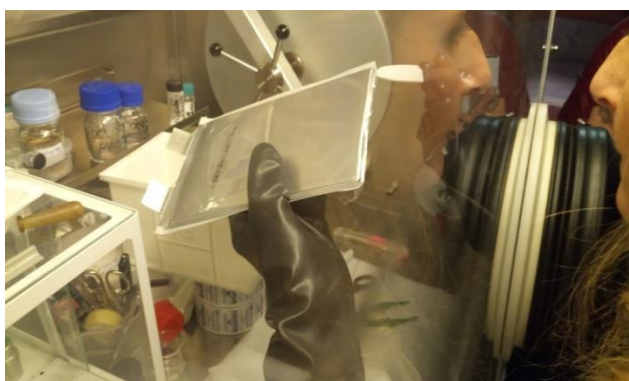


Figura 37. Apertura e campionamento materiali cella

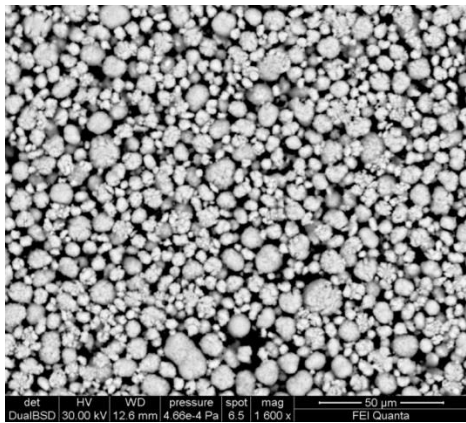


Figura 38. Catodo della cella vergine EIG modello C020. Immagine SEM-BSD (Si noti la omogeneità del materiale, con granulometria in genere inferiore ai 10µm di diametro)

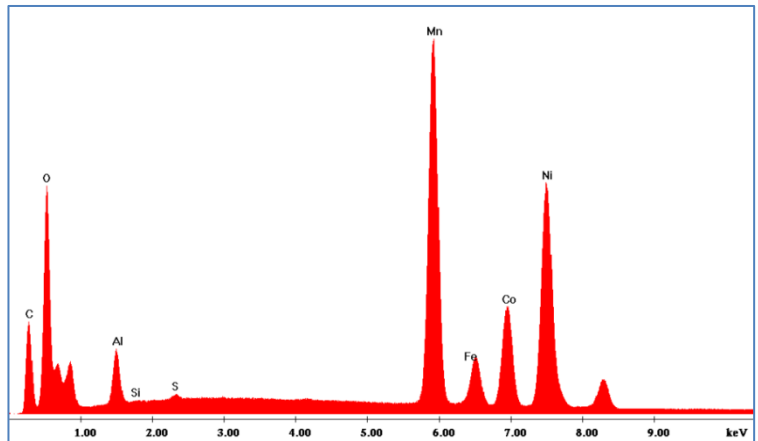


Figura 39 Catodo della cella vergine EIG modello C020. Analisi microscopica SEM-EDS.

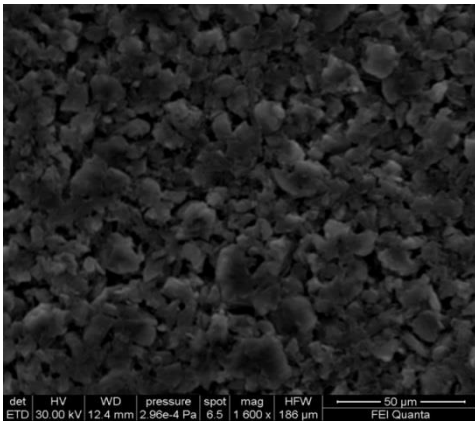


Figura 40. Anodo della cella vergine EIG modello C020. Immagine SEM-ETD.

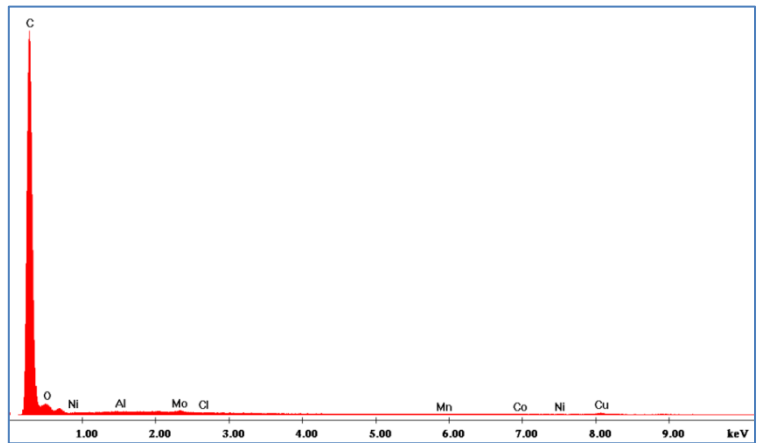


Figura 41. Anodo della cella vergine EIG modello C020. Analisi microscopica SEM-EDS

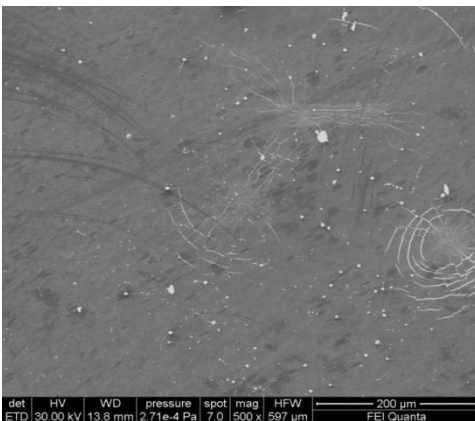


Figura 42. Polimero della cella vergine EIG modello C020. Immagine SEM-ETD

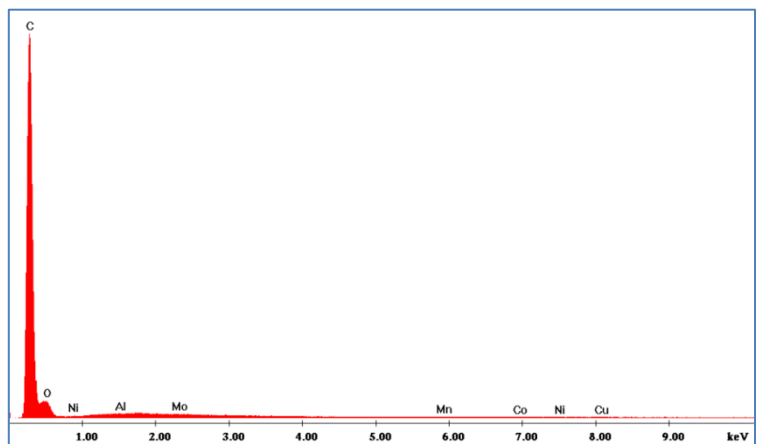


Figura 43. Polimero della cella vergine EIG modello C020. Analisi microscopica SEM-EDS

3.4.2 Caratterizzazione ex-post dei residui di combustione mediante SEM-EDS [10]

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti da celle EiG-CO20 sottoposte a prove di incendio, si è fatto ricorso alla tecnica di microscopia elettronica e microanalisi elementare SEM-EDS ((Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) che fornisce informazioni sulla morfologia, sulla natura chimica e sulle proprietà di superficie e degli strati sottostanti di campioni allo stato solido.

Sono stati analizzati campioni di singole celle EiG-CO20 cariche e scariche incendiate come descritto in § 3.2, prelevati da anodo, catodo e separatore polimerico. Dal punto di vista morfologico e chimico non si è evidenziata differenza **tra i residui** delle celle EiG-CO20 cariche e scariche.

L'anodo di una cella EiG-CO20 è costituito da una lamina di rame ricoperta da grafite. Dopo le prove di esposizione a fiamma, si osserva la presenza sulla superficie dell'elettrodo di frammenti di rame con dimensioni inferiori a 10-5 µm (Figura 44, cella carica; Figura 45, cella scarica).

Il catodo di una cella EiG-CO20 è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, composta da un ossido di litio, nichel, manganese e cobalto. Dopo le prove di esposizione a fiamma, gli agglomerati di cobaltite appaiono non più fermamente adesi alla superficie dell'elettrodo, facilitandone la eventuale presenza in fase aerosol considerate anche le dimensioni generalmente inferiori a 10 µm (Figura 46, cella carica; Figura 47, cella scarica). Dall'analisi microscopica degli agglomerati di cobaltite si nota la presenza aggiuntiva di tracce di alluminio e fluoro, oltre agli elementi costituenti la cobaltite stessa (Figura 48, cella carica; Figura 49, cella scarica).

Sulla superficie del separatore polimerico di una cella EiG-CO20 **carica** sottoposta a prova di esposizione a fiamma, si nota la presenza di agglomerati di cobaltite, confermando la perdita di adesione di quest'ultima sul corrispondente elettrodo (Figura 50, Figura 51).

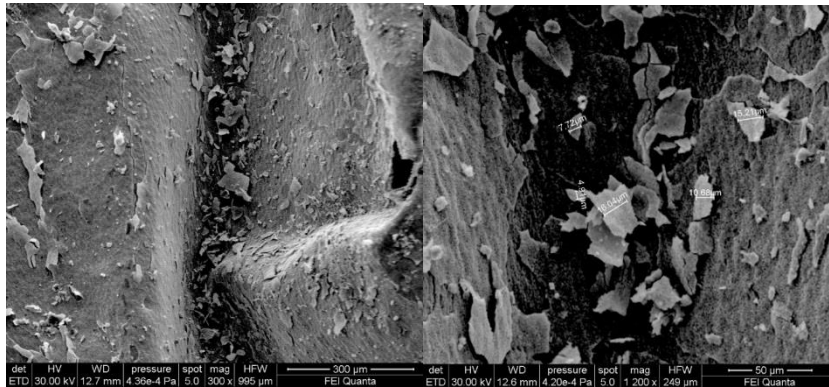


Figura 44 Anodo della cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD.

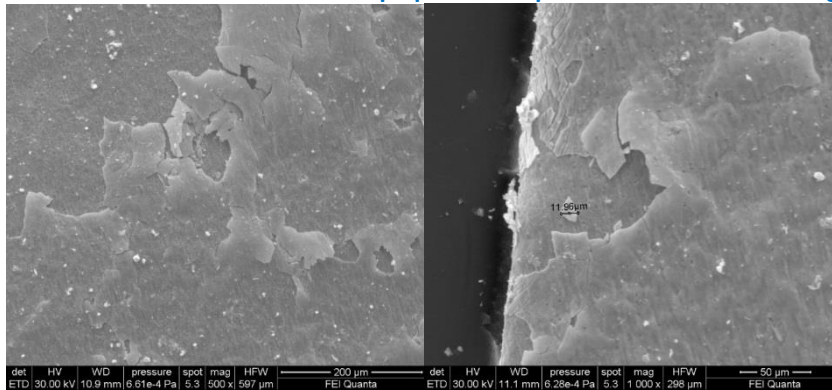


Figura 45 Anodo della cella EiG-C020 scarica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD.

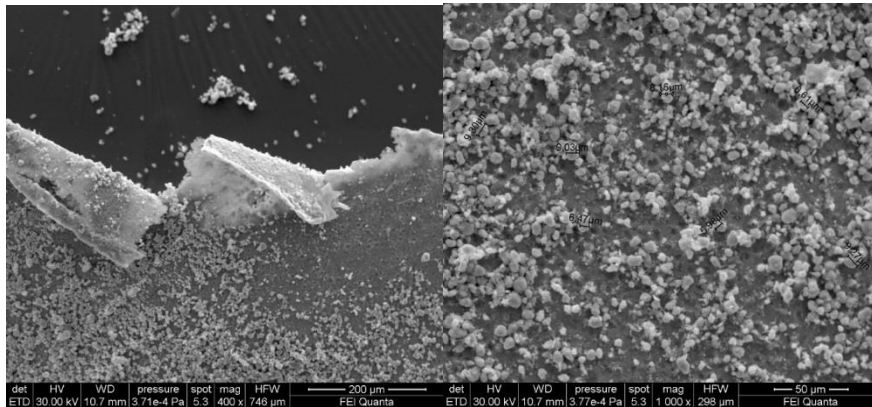


Figura 46 Catodo della cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD.

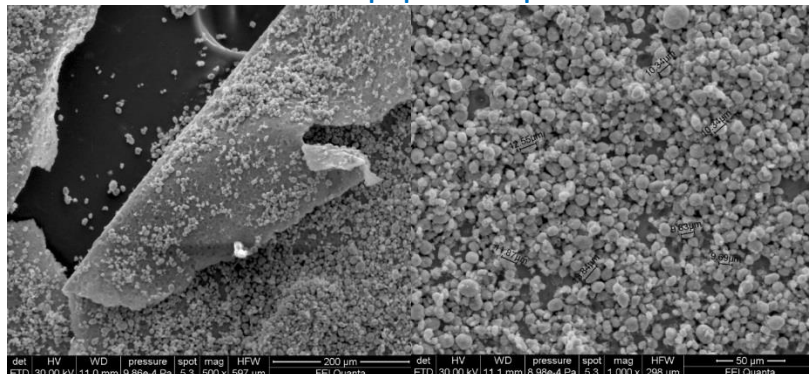


Figura 47 Catodo della cella EiG-C020 scarica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD.

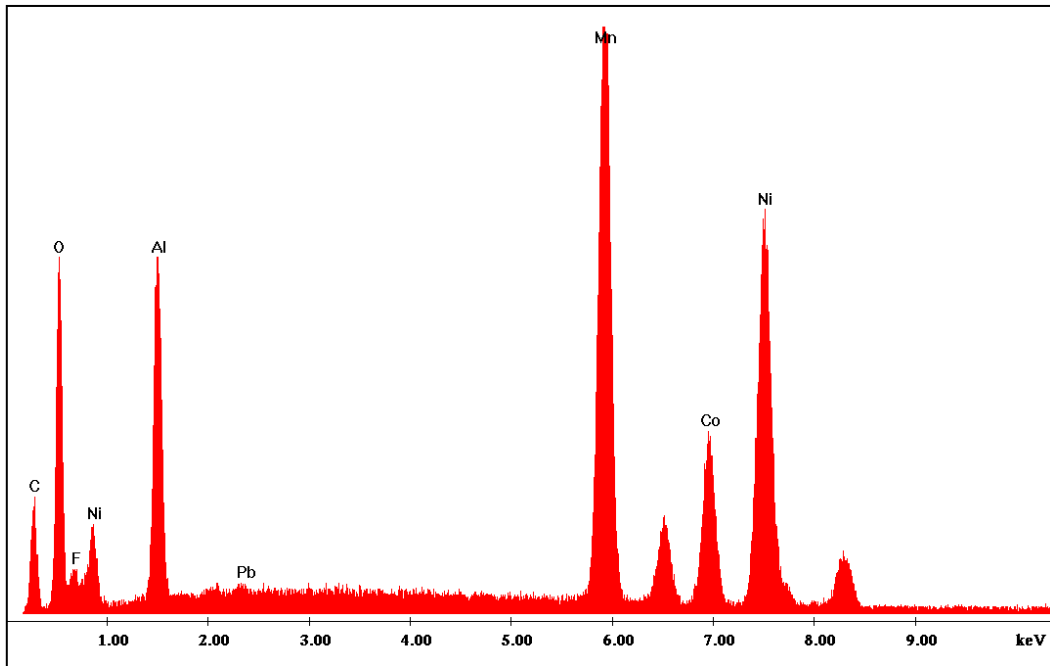


Figura 48 Materiale catodico (cobaltite) di una cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Analisi microscopica SEM-EDS.

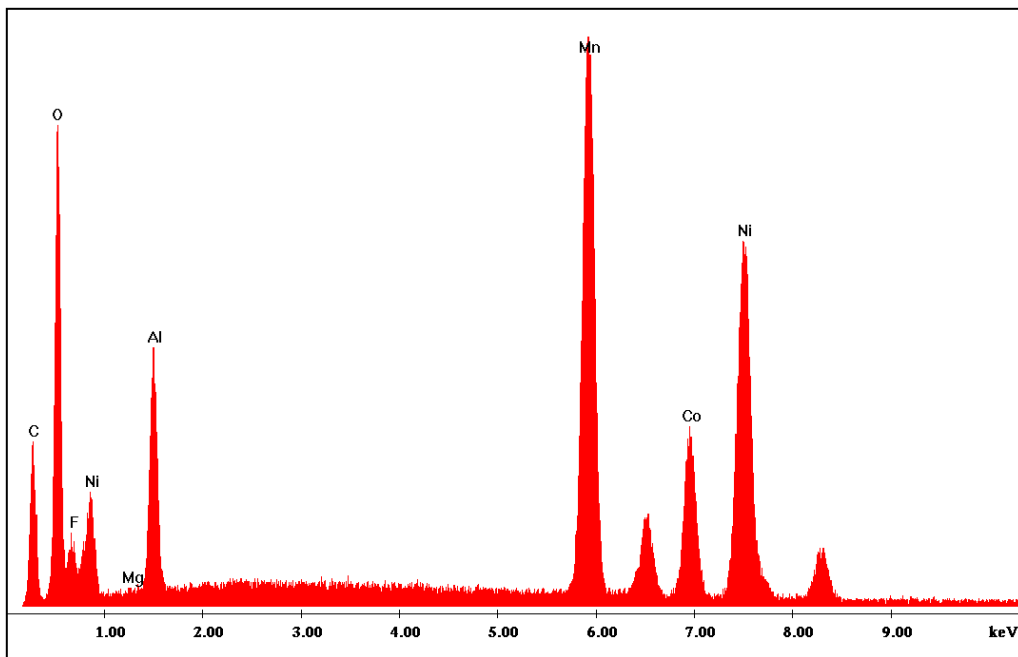


Figura 49 Materiale catodico (cobaltite) di una cella EiG-C020 scarica dopo prova di esposizione a fiamma. Analisi microscopica SEM-EDS.

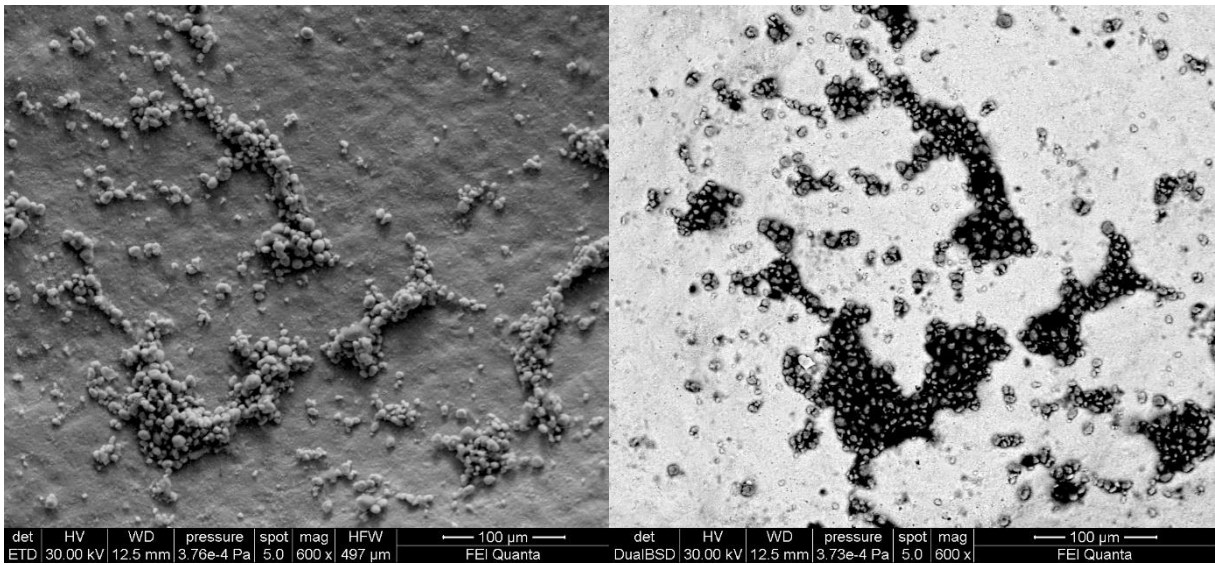


Figura 50 Separatore polimerico di una cella EIG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

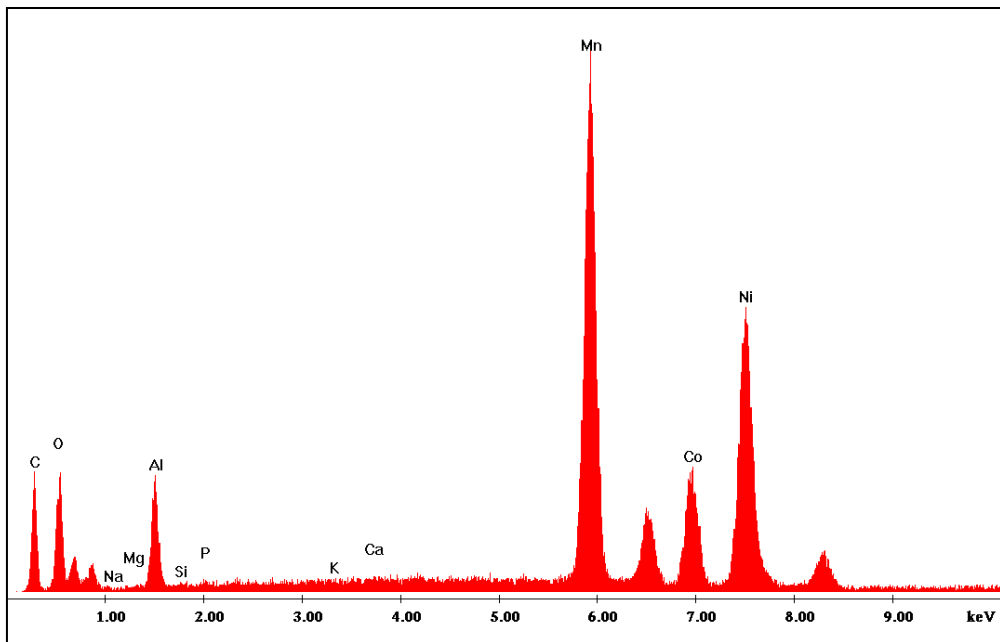


Figura 51 Residui (agglomerati di cobaltite) presenti sulla superficie del separatore polimerico di una cella EIG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Analisi microscopica SEM-EDS.

3.4.3 Caratterizzazione di una cella rigonfiata (*swelling*)

La cella in esame ha raggiunto il rigonfiamento (Figura 52) nel corso di prove di invecchiamento effettuate da Andrenacci e altri [12, 13, 14], nell'ambito del progetto Accumulo [15]. Si ritiene utile presentare in questa sede le misure effettuate giacchè nella prova P3-2 (taglio e immissione acqua su cella carica) si è assistito al rigonfiamento della cella (*swelling*).



Figura 52 Cella EiG-C020 rigonfia a seguito di prove di invecchiamento.

3.4.3.1 Scarica della cella

La cella EiG-C020 rigonfia è stata scaricata con la procedura messa a punto in precedenza, ottimizzata su una cella EiG-C020 vergine [9]. In breve, la cella è stata portata a una temperatura di 15 °C e scaricata fino a un potenziale di 2,5 V.

3.4.3.2 Campionamento fase aeriforme e analisi gas

Per la cella EiG-C020 rigonfia si è provveduto a campionare ed analizzare i gas e vapori rilasciati e rimasti intrappolati dentro alla *coffee bag* prima di aprirla. Le procedure di campionamento sono state realizzate sotto cappa nel laboratorio di sicurezza del Dipartimento di Chimica. I gas e i vapori sviluppati all'interno della cella sono stati campionati con una siringa da gas, perforando l'involucro esterno in prossimità del polo positivo (Figura 53). Durante le operazioni si è prodotta una scintilla con sviluppo locale di calore che ha parzialmente fuso l'ago (in acciaio) della siringa stessa (Figura 54). I vapori prelevati dalla cella (in aliquote da 500 µL) sono stati inseriti in Headspace Vial da 10 mL con tappo in teflon.

Per l'analisi dei gas e dei vapori rilasciati dalla cella EiG-C020 rigonfia, si è impiegata la tecnica analitica GC-MS (gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa) che permette l'identificazione e la quantificazione di componenti in fase vapore e/o gassosa di una miscela complessa.

Per l'analisi si è impiegato un GC-MS della Agilent Technologies 6890/5973 equipaggiato con colonna VOCOL™ della Supelco (60 m x 0,258 mm x 1,5 µm) alle condizioni riportate in Tabella 9.



Figura 53 Campionamento di gas e vapori sviluppati nella cella EIG-C020 rigonfia.



Figura 54 Ago della siringa da gas usata per il campionamento.

Tabella 9 Condizioni strumentali per l'analisi GC-MS.

Parametri Iniettore	
Volume di iniezione	100 μ L
Temperatura di iniezione	200 $^{\circ}$ C
Modalità iniezione	Splitless
Parametri Gascromatografo	
Temperatura iniziale	35 $^{\circ}$ C
Tempo iniziale	5 min
Rampa	5 $^{\circ}$ C/min
Temperatura finale	130 $^{\circ}$ C
Tempo finale	5 min
Durata corsa	29 min
Parametri Spettrometro di massa	
Solvent delay	6,10 min
Ionizzazione	Elettronica 70 eV
Temperatura sorgente	230 $^{\circ}$ C
Temperatura quadrupolo	200 $^{\circ}$ C
Modalità acquisizione	SCAN
Intervallo masse	14-200 amu

Dall'analisi condotta sono stati identificati 6 composti organici volatili: metilformato, etilformato, metilacetato, dimetilcarbonato, etilmetilcarbonato e dietilcarbonato.

In Figura 55 è mostrato il TIC (cromatogramma di corrente ionica totale) ottenuto dall'analisi GC-MS e in Tabella 10 sono elencate le sostanze riconosciute e le relative classificazioni GHS/CLP.

Tali composti sono ascrivibili a evaporazione e decomposizione dei solventi presenti nella cella; è noto che il dimetilcarbonato viene utilizzato in miscela con il carbonato di etilene per produrre soluzioni non acquose di elettroliti usate proprio nelle batterie al litio.

Tra i composti più altobollenti, il dimetilcarbonato e l'etilmetilcarbonato sono classificati in base al CLP come altamente infiammabili (Flam Liq 2; H225), mentre il dietilcarbonato è classificato come infiammabile

(Flam Liq 3; H226), in grado di causare irritazioni della pelle (Skin Irrit 2; H315), severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319) e irritazioni delle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). Il metilformato è classificato come infiammabile (Flam Liq 1; H224), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), nocivo se ingerito (Acute Tox; H302), nocivo se inalato (Acute Tox 4; H332), può causare irritazione alle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). L'etilformato è altamente infiammabile (Flam Liq 2; H225), nocivo se ingerito (Acute Tox; H302), nocivo se inalato (Acute Tox 4; H332), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), può causare irritazione alle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). Il metilacetato è altamente infiammabile (Flam Liq 2; H225), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), può causare sonnolenza e vertigini (STOT SE 3; H336).

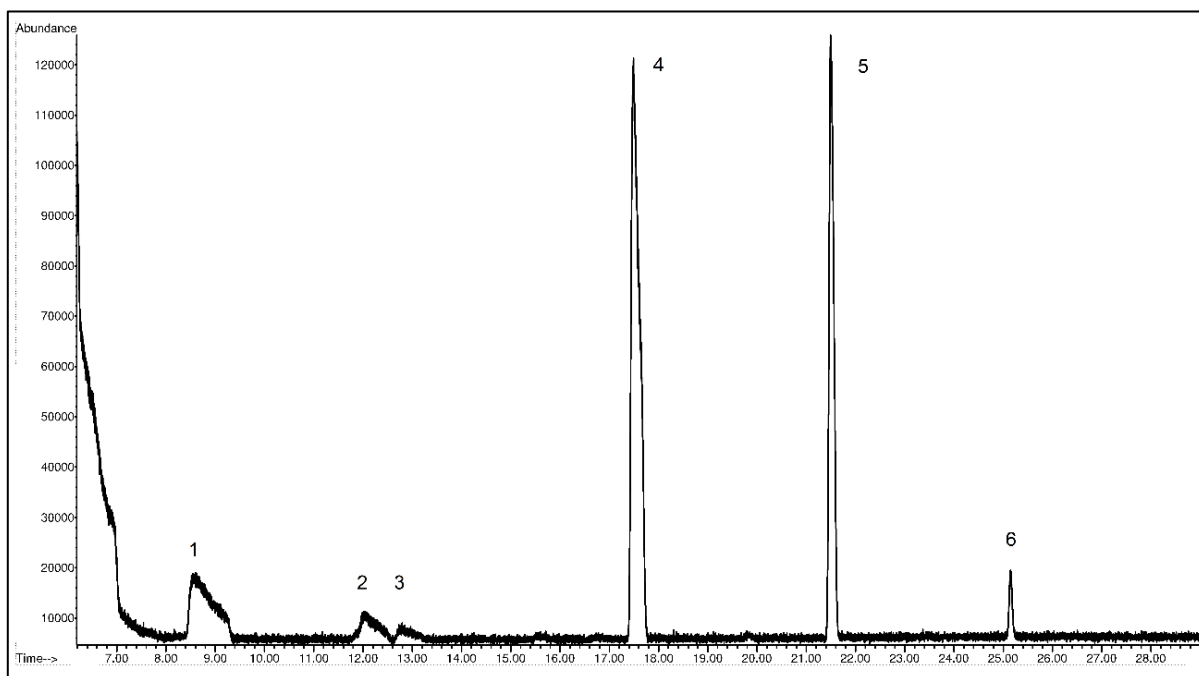
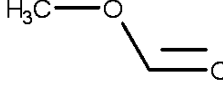

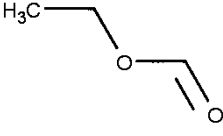

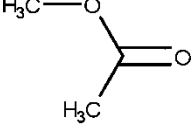

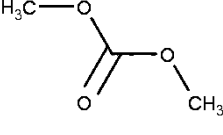

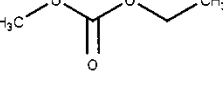

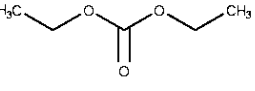



Figura 55 TIC ottenuto dall'analisi GC-MS dei vapori campionati nella cella EiG-C020 rigonfia.
1) metilformato; 2) etilformato; 3) metilacetato; 4) dimetilcarbonato; 5) etilmetilcarbonato; 6) dietilcarbonato.

Tabella 10 Sostanze riconosciute nei vapori campionati nella cella EiG-C020 rigonfia.

Sostanza	CAS EC	Molecola	Formula	PM	GHS	CLP
Metilformato	107-31-3 203-481-7		C ₂ H ₄ O ₂	60,05		H224 H319 H302 H335 H332
Etilformato	109-94-4 203-721-0		C ₃ H ₆ O ₂	74,08		H225 H302 H319 H332 H335
Metilacetato	79-20-9 201-185-2		C ₃ H ₆ O ₂	74,08		H225 H319 H336
Dimetilcarbonato	616-38-6 210-478-7		C ₃ H ₆ O ₃	90,08		H225
Etilmetilcarbonato	623-53-0 433-480-9		C ₄ H ₈ O ₃	104,10		H225
Dietilcarbonato	105-58-8 203-311-1		C ₅ H ₁₀ O ₃	118,13		H226 H319 H335

3.4.3.3 Apertura cella ed esame morfologico

L'apertura della cella è stata eseguita in un glove-box chiuso, ad atmosfera controllata (Ar 1,2 mbar; O₂ < 1 ppm; H₂O < 1 ppm) priva di ossigeno e acqua per evitare reazioni esotermiche o esplosive con i materiali interni alla cella, utilizzando strumenti per il taglio in ceramica (Figura 56). La cella si presenta costituita da 39 elettrodi (rame-alluminio-rame) posti a fisarmonica, separati da un film polimerico (Figura 57).

A prima vista i catodi non sembrano mostrare particolari modificazioni rispetto a una cella vergine (Figura 58) [9], mentre i separatori polimerici (Figura 59) e soprattutto gli anodi (Figura 60) sono visibilmente alterati. In particolare, appare molto più alterato l'anodo relativo alla cella EiG-C020 rigonfia rispetto a una EiG-C020 fine vita (Figura 61).

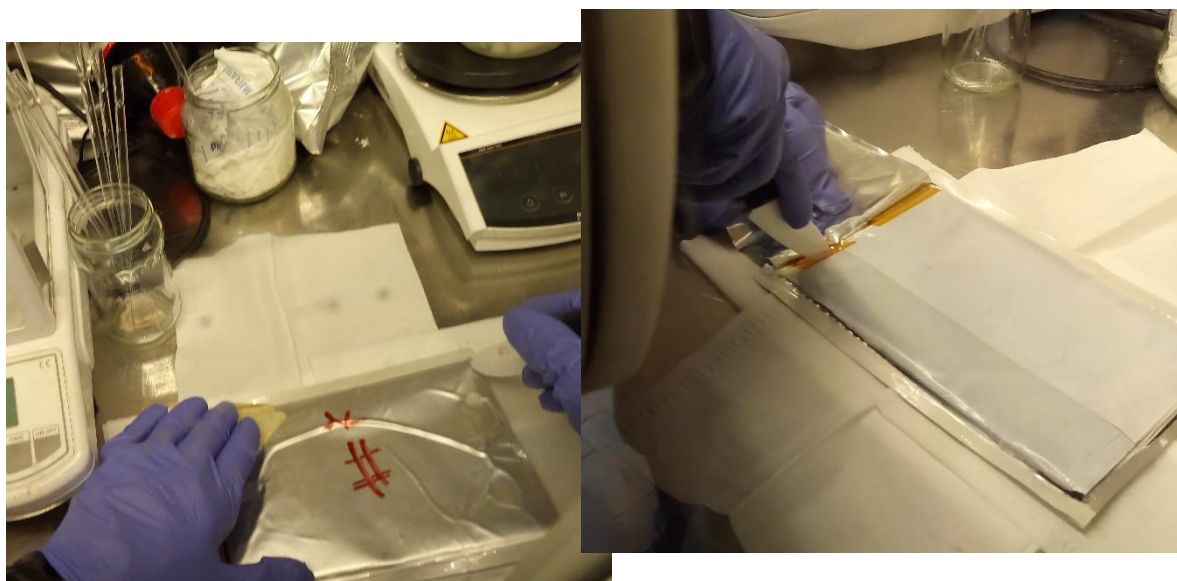


Figura 56 Apertura delle celle EiG-C020 nel glove-box.



Figura 57 Cella EiG-C020 aperta, estratta dalla sua coffee bag.

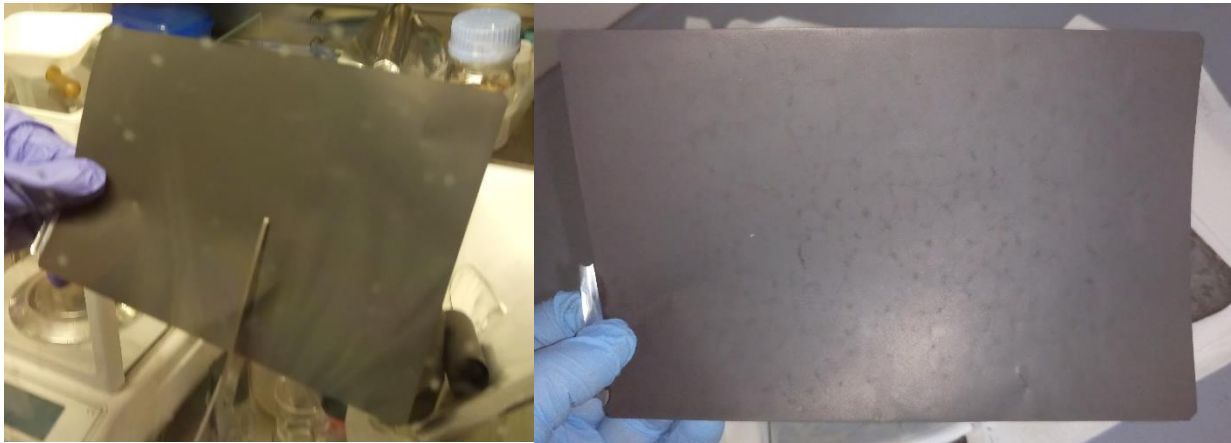


Figura 58 Catodo una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e rigonfia (destra).

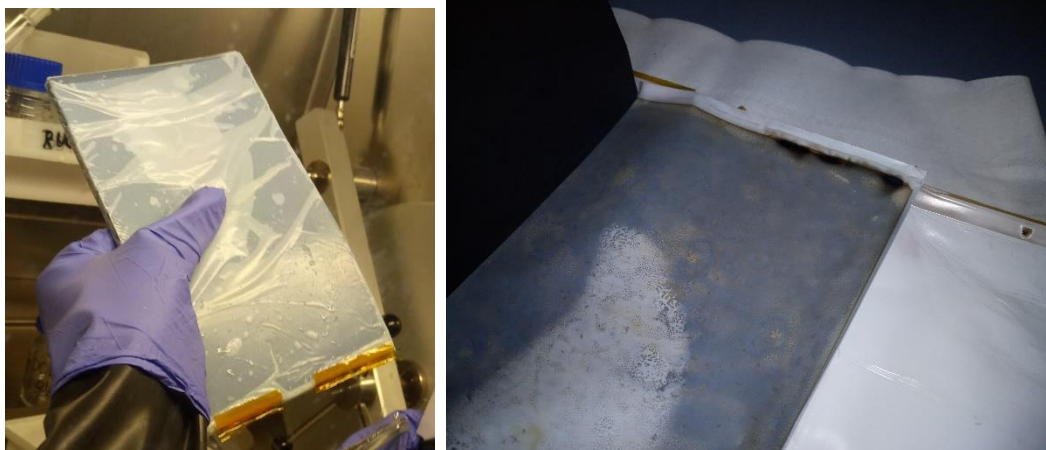


Figura 59 Separatore polimerico di una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e rigonfia (destra).



Figura 60 Anodo di una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e rigonfia (destra).

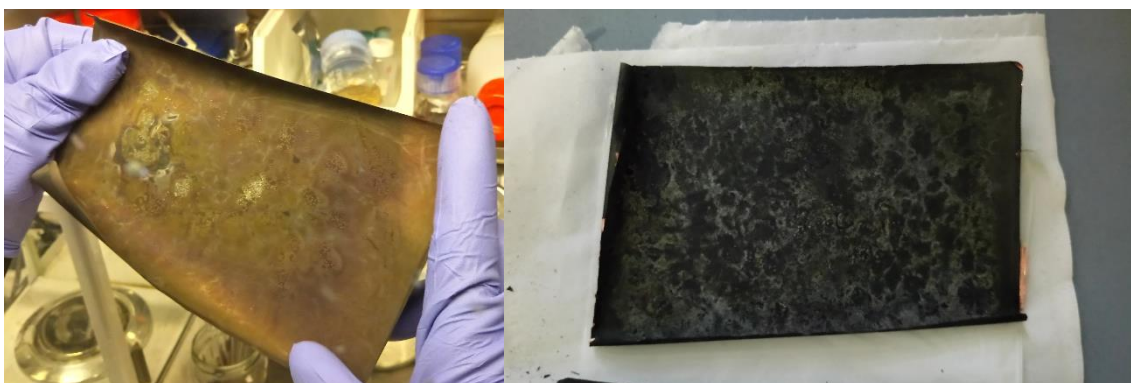


Figura 61 Anodo di una cella EiG-C020 fine vita (sinistra) e rigonfia (destra).

3.4.3.4 Campionamenti ed analisi della fase solida

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti dalla cella EiG-C020 rigonfia, si è fatto ricorso alla tecnica di microscopia elettronica e microanalisi elementare SEM-EDS ((Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectrometry).

Sono stati analizzati campioni della cella EiG-C020 rignonfia, prelevati da anodo, catodo e separatore polimerico relativi al primo strato di elettrodi e a strati centrali, subcampionando sia la parte centrale del singolo elettrodo che la parte più vicina al bordo. Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm prelevati in diversi punti della cella EiG-C020 rignonfia, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

L'anodo, costituito da una lamina di rame ricoperta da grafite, mostra una superficie visibilmente modificata, con presenza di residui granulosi distribuiti omogeneamente (Figura 62). Tali residui sono assenti sulla superficie di una cella EiG-C020 vergine ed hanno un aspetto molto diverso rispetto a quelli osservati sulla superficie dell'anodo di una cella EiG-C020 a fine vita. Gli elementi più abbondanti sono risultati: ossigeno, fosforo, zolfo e fluoro (Figura 63).

Il catodo, costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici con dimensioni massime dell'ordine di 10-15 μm (Figura 64), presenta una superficie sostanzialmente analoga a quella di una cella EiG-C020 vergine e di una cella a fine vita. Dall'analisi microscopica si nota la presenza aggiuntiva di tracce di alluminio, fosforo, fluoro e zolfo, oltre ai componenti costituenti la cobaltite (manganese, nichel, cobalto e ossigeno) (Figura 65).

Sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 rignonfia, si nota la presenza di residui a base di ossigeno, fosforo, fluoro e zolfo, con le stesse abbondanze relative dei residui presenti sulla superficie dell'anodo (Figura 66, Figura 67): si tratta di residui non rilevati nel caso di una cella EiG-C020 vergine e decisamente più abbondanti di quelli presenti sul separatore polimerico di una cella EiG-C020 a fine vita.

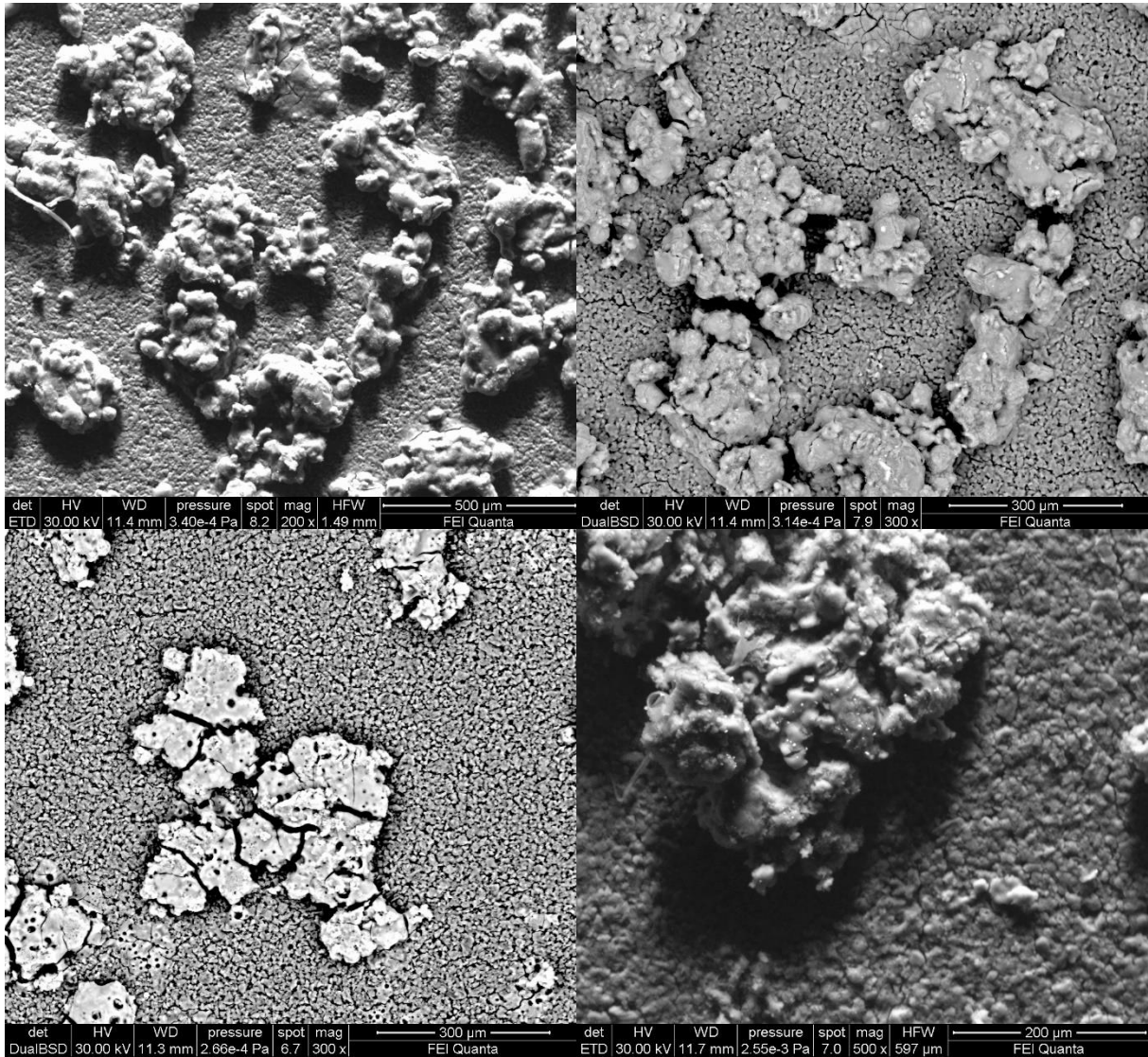


Figura 62 Anodo della cella EIG-C020 rignonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

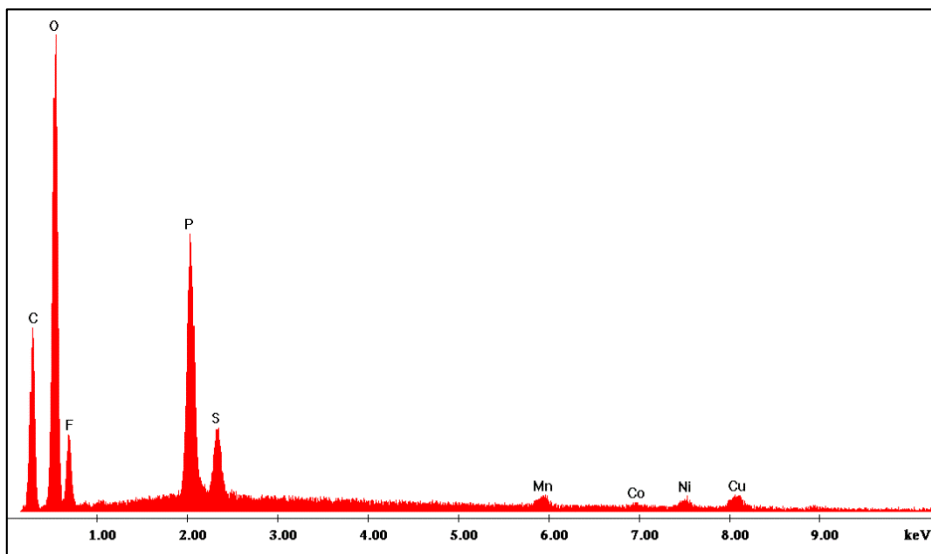


Figura 63 Residui presenti sulla superficie dell'anodo della cella EIG-C020 rignonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

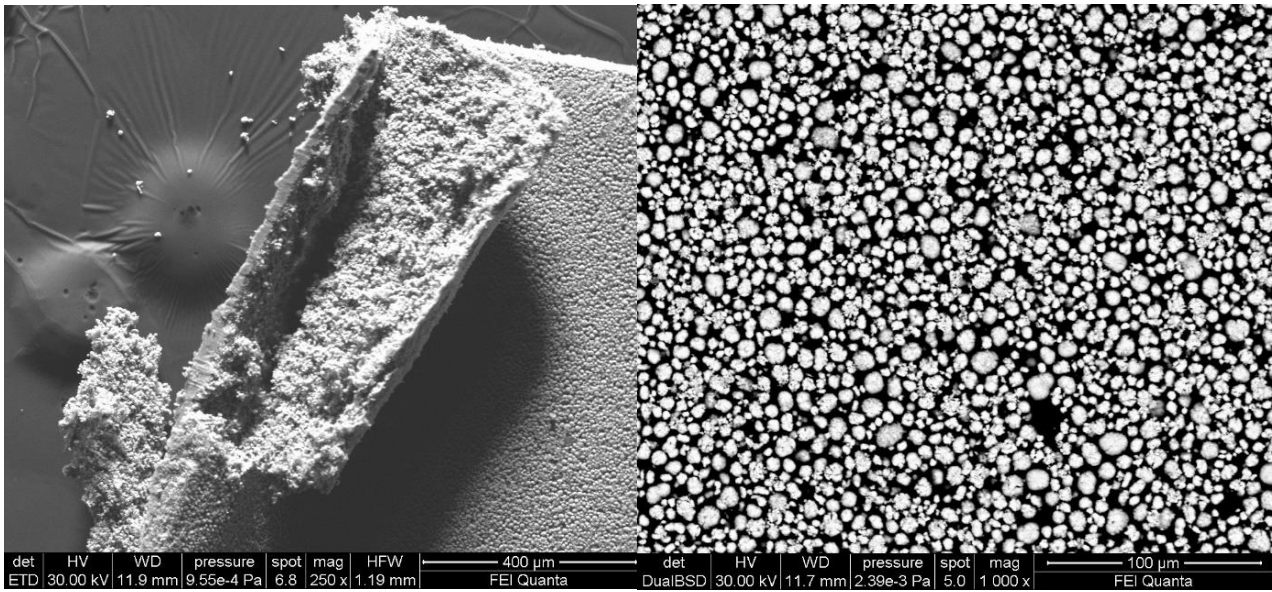


Figura 64 Catodo della cella EIG-C020 rigonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

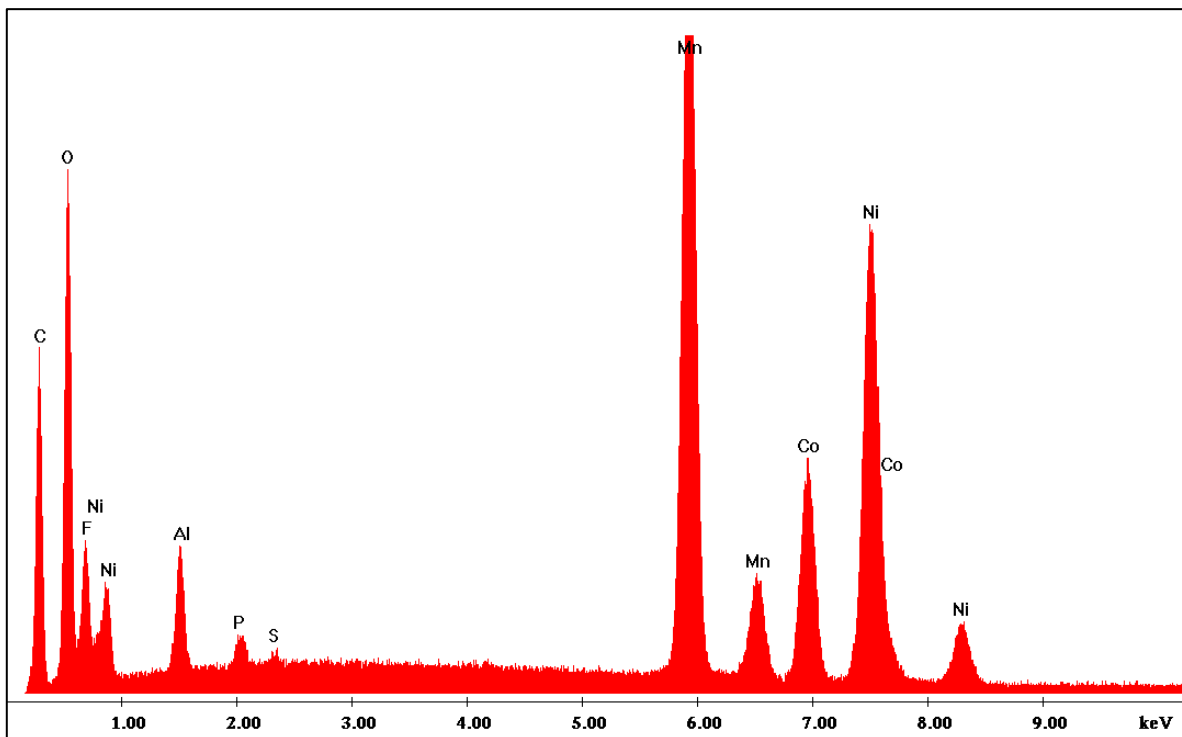


Figura 65 Materiale catodico (cobaltite) della cella EIG-C020 rigonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

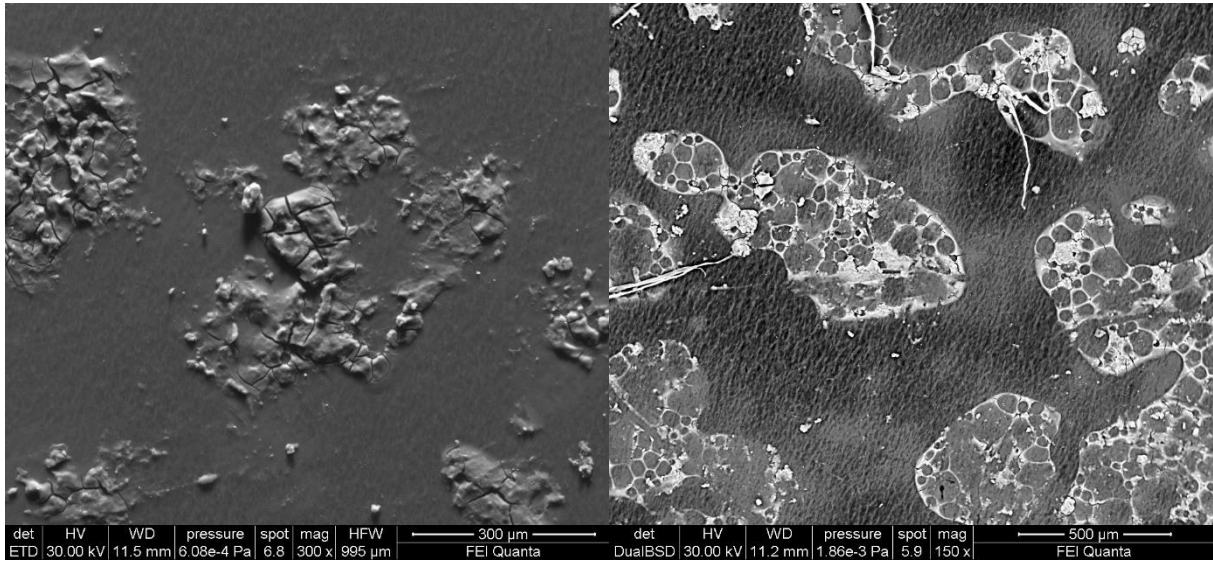


Figura 66 Separatore polimerico della cella EiG-C020 rignonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

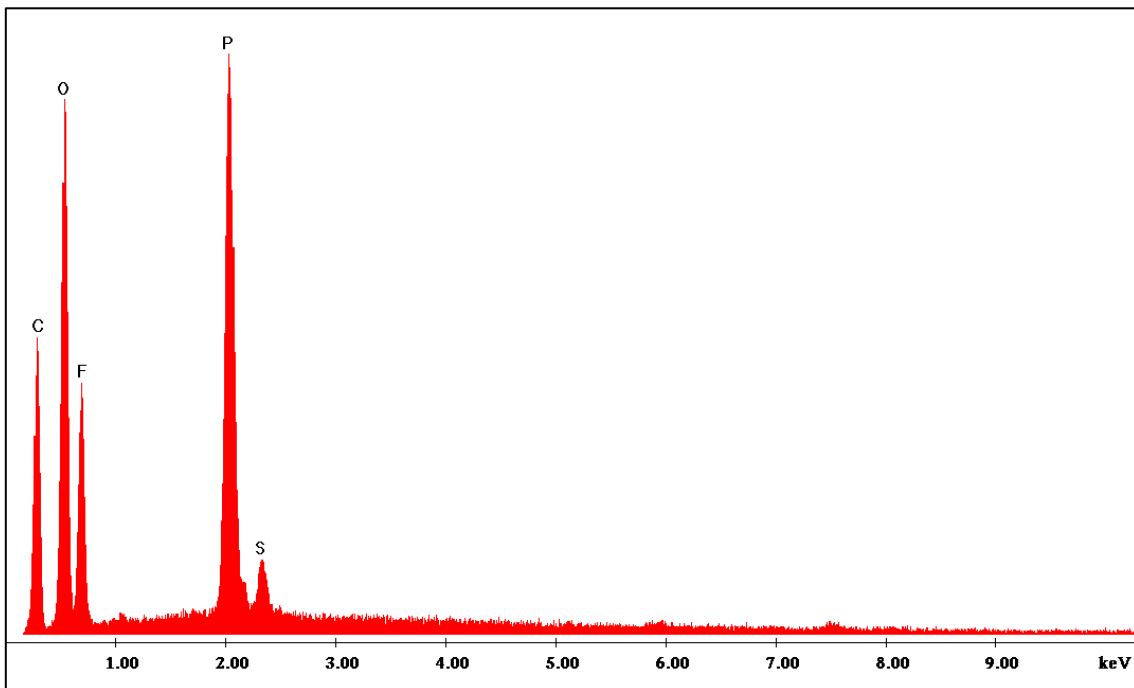


Figura 67 Residui presenti sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 rignonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

4 Conclusioni

Questo rapporto tecnico mette in evidenza due necessità: la disponibilità di aree dei prova all'aperto al fine della verifica fenomenologica del comportamento ad abuso dei dispositivi in prova; il coinvolgimento di professionalità estremamente diverse tra loro (tecnici, esperti della caratterizzazione elettrica delle batterie, esperti dell'antincendio, esperti della gestione delle emergenze e, infine chimici e igienisti industriali). I risultati delle prove in campo dipendono sostanzialmente dalle modalità di prova adottate, inclusa la velocità di riscaldamento, e dalle condizioni climatiche, che influiscono sullo scambio termico tra i dispositivi in prova e l'ambiente e, determinano, il calore accumulato e il tempo di accumulo: fattori che influiscono sulla natura e sulla velocità delle reazioni chimiche di risposta agli abusi. Le prove devono essere progettate con accuratezza e coordinate tenendo conto delle specificità dei singoli componenti del gruppo di lavoro.

I test qui presentati, insieme a quelli effettuati nella prima campagna di prove, dovranno essere sottoposti a *debriefing*, in modo da progettare nuove campagne di prova tenendo conto dei risultati ottenuti e delle criticità evidenziate, come ad esempio la sincronizzazione tra riprese con termo camera e telecamera. Le prove dovranno essere effettuate su altre tipologie di celle e sistemi di accumulo, precedute sempre dalla caratterizzazione elettrica e chimico fisica, essendo impossibile risalire ai dati di composizione chimica delle celle dalla documentazione che, ai fini commerciali, le accompagna. Una prima applicazione degli esiti di questa sperimentazione è stata comunque fatta su celle 18650, effettuate nell'ambito del progetto elettro mobilità [16].

In merito alle analisi chimiche, sarà necessario approfondire e risolvere le questioni relative ad una analisi quantitativa, almeno quella che riguarda i componenti attivi. Ma cercando di evidenziare l'incidenza ponderale degli additivi presenti. Una valutazione dei costi per le analisi quantitative dovrà accompagnare le procedure di analisi. Tra i problemi da risolvere, che sono comunque da parte nostra allo studio, vi sono le modalità di campionamento della fase aeriforme e della fase solida residua dalle prove di abuso, affinché sia possibile una analisi quantitativa *in bulk*.

Di particolare rilievo le conclusioni chimico analitiche e di igiene industriale delle analisi ex-post a seguito di esposizione a fiamma e swelling effettuate da Bacaloni e altri [9]:

- “ si conferma la **pericolosità dei residui** di stress termici/combustione delle celle, in particolare si rileva la formazione di particelle di cobaltite non più adesa al catodo di dimensioni anche inferiori a 10 μm , potenzialmente aerodispersibili ed inalabili sino perlomeno a livello tracheobronchiale”;
- “l'aumento, apparentemente ingiustificato, dei cristalliti del materiale catodico della cella con rigonfiamento potrebbe essere spiegato con il **surriscaldamento locale** che ha anche provocato lo sviluppo di vapori dei solventi altobollenti”.

5 Riferimenti bibliografici

1. C. Di Bari, E. Rossi, F. Sacco, S. Costà, I. Morriello, M. Mazzaro: “Esposizione a fiamma e a calore di celle litio-ione soft-pouch: messa a punto delle prove e sperimentazione di diversi agenti estinguenti”. Report RdS/PAR2017/169. Settembre 2017
2. C. Di Bari, E. Rossi (ENEA-DTE-PCU-STMA) e F. Conigli, R. Calvigioni, C. Manni, I. Morriello, F. Messale (ENEA-ISER-CAS): “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
3. Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, Volume 18, Issue 5, 2015, Pages 252-264, ISSN 1369-7021, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
4. Sheng Shui Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 162, Issue 2, 2006, Pages 1379-1394, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
5. Manlio Pasquali, Francesco Vellucci: “Applicazione di un sistema di accumulo costituito da batterie al litio ad un impianto funicolare: risoluzione dei problemi termici e gestione delle potenze”. Report RdS/2011/308. Settembre 2011
6. 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/PAR2016/245. Settembre 2017-
7. A. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna, L. Farina: “Caratterizzazione chimico-fisica di effluenti gassosi e particolato aereodisperso derivanti da sistemi di accumulo elettrochimico nelle condizioni di uso, manipolazione e funzionamento anomalo”. Report RdS/PAR2017/XXX. In corso di pubblicazione.
8. Armando De Rosa, Direzione Centrale per la Prevenzione e la Sicurezza Tecnica, Nucleo Investigativo Antincendi: “Abuso termico con esposizione a fiamma libera”. Comunicazione al convegno “Insieme per rafforzare la sicurezza e la prevenzione dei rischi di incendio ed esplosione. Museo storico dell’Aeronautica Militare. 19 aprile 2018 – Vigna di Valle
9. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna, G. Maresca: “SISTEMI DI ACCUMULO LITIO-IONE DI INTERESSE AUTOMOTIVE: STUDIO SULLA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-ANALITICA DI SOSTANZE CHIMICHE RESIDUATE DA PROVE DI ABUSO”. Report RdS/PAR2016/245. Settembre 2017
10. A. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna, L. Farina: “Caratterizzazione chimico-fisica di effluenti gassosi e particolato aereodisperso derivanti da sistemi di accumulo elettrochimico nelle condizioni di uso, manipolazione e funzionamento anomalo”. Report RdS/PAR2017/XXX. Settembre 2018
11. Cinzia Di Bari, con i contributi di: I. Morriello, V. Sglavo, A. Tatì (ENEA) & Michele Mazzaro, L. Bottà, M. Teoli (CNVVF): “TEST DI CARATTERIZZAZIONE E CALORIMETRIA A CONO CONDOTTI SU CELLE DI INTERESSE AUTOMOTIVE”. Report RdS/PAR2017/XXX. Settembre 2018
12. Natascia Andrenacci, Vincenzo Sglavo : “ Validazione di un modello stocastico per la predizione del degrado delle celle litio-ione”. Report RDS/PAR 2017/XXX. Settembre 2018
13. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, “Stato dell'arte dei modelli di invecchiamento per le celle litio-ione. Applicazione al caso di studio delle celle NMC invecchiate in ENEA”, Report RDS/ PAR2016/163
14. N. Andrenacci, V. Sglavo, F. Vellucci, “Definizione della procedura sperimentale di invecchiamento delle celle litio-ione”, Report RDS/PAR2015/194
15. A. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna: “TECNICHE DI IMAGING PER LA CARATTERIZZAZIONE DELL’INVECCHIAMENTO DELLE CELLE LITIO-IONE”. Report RdS/PAR2017/XXX. Settembre 2018
16. Cinzia Di Bari, con i contributi di: I. Morriello, V. Sglavo, A. Tatì (ENEA) & Michele Mazzaro, L. Bottà, M. Teoli (CNVVF): “TEST DI CARATTERIZZAZIONE E CALORIMETRIA A CONO CONDOTTI SU CELLE DI INTERESSE AUTOMOTIVE”. Report RdS/PAR2017/XXX. Settembre 2018

6 Allegato 1 – Specifiche tecniche celle EIG C020

Creative Power For Future Energy

ePLB C High Energy Product



Technology

Lithium Ion Polymer Battery
 L(NiCoMn)O₂-based Cathode
 Graphite-based Anode
 High Energy Density
 Optimized for PHEV, EV

Product General Specification

Mechanical Characteristics

Model	C020
Length	216.0 ± 1 mm (excluding terminal)
Width	130.0 ± 1 mm
Thickness	7.2 ± 0.2 mm
Weight	approx. 425 g

Electrical Characteristics

Nominal Voltage	3.65V
Nominal Capacity	20 Ah
AC Impedance (1 KHz)	< 3 mΩ
Specific Energy	175 Wh/kg
Energy Density	370 Wh/L
Specific Power (DOD50%, 10sec)	2300 W/kg
Power Density (DOD50%, 10sec)	4600 W/L

Operating Conditions

Charge Conditions :

Recommended Charge Method	CC/CV
Maximum Charge Voltage	4.15 V
Recommended Charge Current	0.5 C Current

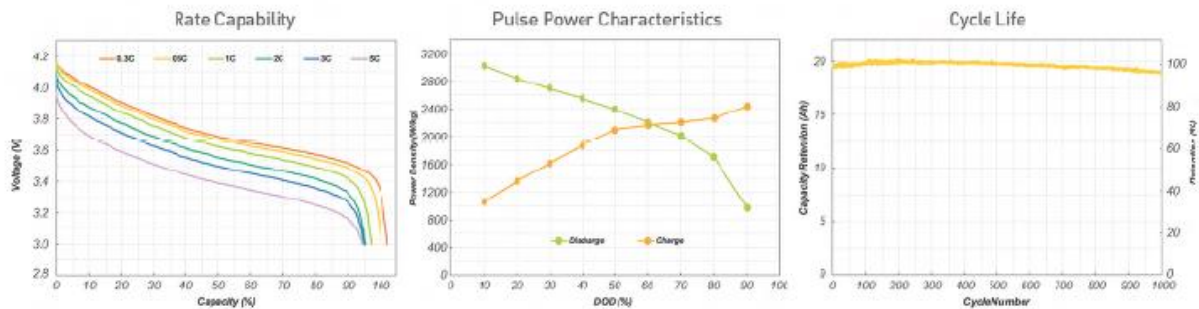
Discharge Conditions :

Recommended Voltage Limit for Discharge	3.0 V
Lower Voltage Limit for Discharge	2.5 V
Maximum Discharge Current (Continuous)	up to 5 C Current
Maximum Discharge Current (Peak < 10sec)	10 C Current

Operating Temperature	-30°C / + 50°C
Recommended Charge Temperature	0°C / + 40°C
Storage Temperature	-30°C / + 50°C

Cycle Life at 25°C : (1 C Charge / 1 C Discharge, DOD100%)
 1000 Cycles to 80% Nominal Capacity

ePLB C020 Performance



CHARGE : CC(0.5C)/CV(4.15V to 0.05C) at 25°C
 DISCHARGE : CC to 3.0V at 25°C

HPPC calculated from FreedomCAR Battery Test Manual

CHARGE : CC(1.0C)/CV(4.15V to 0.05C) at 25°C
 DISCHARGE : CC(1.0C) to 3.0V at 25°C (DOD100%)

7 Allegato 2 - MSDS celle EiG C020

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Name of Manufacture : EIG Ltd,
 Address : 70 4sandan 3ro,
 JIKSAN-EUP, CHEONAN-CITY
 CHUNGCHEONGNAM-DO, KOREA, 331-814
 Telephone Number : + 82-70-8678-8845
 Revision Date : Aug.10, 2015

1. Chemical Product

ePLB C020, ePLB C040 Lithium Ion Cell

2. Composition Information

Hazardous Ingredients	%	CAS No.
Aluminum Foil	2~10	7429-90-5
Lithium Metal Oxide	20~50	
Polyvinylidene Fluoride (PVDF)	< 10	24937-79-9
Copper Foil	2~10	7440-50-8
Carbon	10~30	7440-44-0
Electrolyte	10~20	
- Lithium Hexafluorophosphate	1~5	21324-40-8
- Include one or more of the following	10~20	
Ethylene Carbonate		96-49-1
Propylene Carbonate		108-32-7
Diethyl Carbonate		105-58-8
Dimethyl Carbonate		616-68-6
Ethyl Methyl Carbonate		623-53-0
Al Laminated Film	Remainder	N/A

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

3. Hazardous Identification

Primary routes of entry

<u>Skin contact</u> :	No
<u>Skin absorption</u> :	No
<u>Eye contact</u> :	No
<u>Inhalation</u> :	No
<u>Ingestion</u> :	No

Symptoms of exposure

Skin contact : No effect under routine handling and use.
Skin absorption : No effect under routine handling and use.
Eye contact : No effect under routine handling and use.
Inhalation : No effect under routine handling and use.
Reported as carcinogen : Not applicable

4. First-Aid Measures

Inhalation - Not a health hazard.
Eye contact - Not a health hazard.
Skin contact - Not a health hazard.
Ingestion - If swallowed, obtain medical attention immediately.

If exposure to internal materials within cell due to damage outer casing, the following actions are recommended :

Inhalation - Leave area immediately and seek medical attention.
Eye contact - Rinse eyes with water for 15 minutes and seek medical attention.
Skin contact - Wash area thoroughly with soap and water and seek medical attention.
Ingestion - Drink milk/water and induce vomiting ; seek medical attention.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

5. Fire-Fighting Measures

General Hazard

Cell is not flammable but internal organic material will burn if the cell is incinerated. Combustion products include, but are not limited to hydrogen fluoride, carbon monoxide and carbon dioxide.

Extinguishing Media

Use extinguishing media suitable for the material that are burning.

Special Fire-fighting Instructions

If possible, remove cell from the fire-fighting area. If heated above 125°C, cell may explode.

Fire-fighting Equipment

Use NIOSH / MSHA approved full-face self-contained breathing apparatus (SCBA) with full protective gear.

6. Accidental Release Measures

If battery casing is dismantled, small amounts of electrolyte may leak. Remove personnel from area.

If the skin has come into contact with the electrolyte, it should be washed thoroughly with water.

Using protective glasses and gloves, sand or earth should be used to absorb any exuded material.

Damaged batteries that are not hot or burning and contaminated absorbent material should be placed in a sealed plastic bag or container and disposed of according to local regulations.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

7. Handling and Storage

Handling

Do not open, disassemble, crush, short (+) and (-) battery terminal with conductive goods. Do not expose battery to extreme heat of fire.

Storage

Storage battery in a cool and dry place. Keep at room temperature.

8. Exposure Control / Personal Protection

Engineering Control

Keep away from heat and open flame. Store in a cool, dry place.

Personal Protection

Respiratory protection :

Not required during normal operations, SCBA required in the event of a fire.

Eye/Face protection :

Not required beyond safety practices of employer.

Skin Protection :

Not required clean body-covering clothing and gloves.

9. Physical & Chemical Properties

State	Solid
Order	N/A
PH	N/A
Vapor pressure	N/A
Vapor density	N/A
Boiling point	N/A
Solubility in water	Insoluble
Specific gravity	N/A
Density	N/A

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

10. Physical Hazard (Stability & Reactivity)

Reactivity

None

Incompatibilities

None during normal operations. Avoid exposure to heat, open flame, and corrosives.

Hazardous Decomposition Products

None during normal operations. If cells are opened, hydrogen fluoride and carbon monoxide may be released.

Conditions to Avoid

Avoid exposure to heat and open flame. Do not puncture, crush or incinerate.

11. Toxicological Information

This product does not elicit toxicological properties during routine handling and use.

<u>Sensitization</u> :	No
<u>Teratogen</u> :	No
<u>Reproductive toxicity</u> :	No
<u>Acute toxicity</u> :	No

If the cells opened through misuse or damage, discard immediately. Internal components of cell are irritants and sensitizations.

12. Ecological Information

Eco-toxicity :	Not available
Mobility :	Not available
Bioaccumulative potential :	Not available
Other adverse effect :	Not available

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

13. Disposal Consideration

EIG encourages battery recycling. Do NOT dump into any sewers, on the ground or into any body of water. Dispose of or recycle in accordance with appropriate local regulations.

14. Transport Information

General information

	Air(IATA/ICAO)	Water(IMDG)
UN number	UN3480	UN3480
Shipping name	Lithium batteries	Lithium batteries
Hazard classification	Class 9	Class 9
Packing group	II	II

Special shipping information

This battery has been tested to Section 38.3 of 'UN Manual of Tests and Criteria'.

15. Regulatory Information

Regulations specifically applicable to the product :

ACGIH and OSHA : see exposure limits of the internal ingredients of the battery in section 2.

IATA/ICAO (air transportation) : UN3480 or UN3481

IMDG (sea transportation) : UN3480 or UN3481

Transportation within the US-DOT, 49 Code of Federal Regulations

16. Other Information

The Material Safety Data Sheet provides guidance on health, safety and environmental aspects for the product and should not be understood as any guarantee of technical performance or suitability for particular applications.