



Università
degli Studi
di Ferrara

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI FERRARA

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

Sicurezza delle batterie litio-ione.

Relatore:

Prof. Jusef Hassoun

Laureando:

Edoardo Barcaro

Matricola 136315

Anno Accademico

2019/2020

Sicurezza delle batterie litio-ione.

Introduzione	1
1. I rischi degli accumulatori litio-ione	1
1.1 Casistica incidentale	1
1.2 Meccanismi di fallimento	3
1.3 Sistemi di protezione e controllo delle celle	4
1.4 Analisi dei rischi relativi ai diversi componenti di una LIB	5
1.5 Test utilizzati per simulare le condizioni di abuso.....	6
2. Normativa in caso di incidenti	7
3. Riconoscimenti	9
4. Riferimenti bibliografici	9

Introduzione

Il crescente sviluppo di dispositivi elettronici portatili e, più recentemente, di veicoli elettrici (EV) ed ibridi (HEV) che utilizzano accumulatori Li-ione (LIB) come fonte di alimentazione ha focalizzato l'attenzione sulle tematiche relative alla sicurezza associate all'accumulo elettrochimico di energia. Questo ha spinto l'industria e il mondo accademico ad aumentare gli sforzi nella ricerca di materiali, componenti e design più sicuri per le LIB [1,2]. In particolare, la possibile elettrificazione del moderno sistema di trasporto atta a consentire una futura mobilità sostenibile prevede batterie sempre più performanti dal punto di vista energetico il che pone alcuni limiti relativi alla sicurezza, soprattutto in condizioni di abuso meccanico, termico o elettrico. I vari aspetti di sicurezza delle LIB sono quindi intrinsecamente correlati alla loro alta densità di energia rispetto ad altri accumulatori, combinata con l'utilizzo di elettroliti a base di solventi organici volatili e infiammabili. Lo sviluppo di batterie più sicure richiede continui miglioramenti della stabilità termica delle celle, nonché nuovi design e controlli rigorosi, perfino ridondanti. Tuttavia, la sicurezza non può essere valutata tramite un singolo criterio o parametro, ma è determinata dall'utilizzo di approcci complementari per ridurre la probabilità di un evento e limitare la gravità del possibile fenomeno associato.

1- I rischi degli accumulatori litio-ione.

La tecnologia degli accumulatori Li-ione è di ampio interesse e complessità in quanto prodotti con diverse composizioni chimiche, in particolare riguardanti i materiali catodici dal momento che l'anodo è costituito in genere da grafite lamellare ancorata su rame. Grazie alla elevata densità di energia gravimetrica e volumetrica, questa tecnologia ha consentito lo sviluppo di nuovi e più piccoli dispositivi elettronici. Nonostante l'impiego diffuso di questi sistemi di accumulo di energia, alcuni problemi di sicurezza sono tuttora un grande attualità tanto da portare allo sviluppo di diverse misure e progetti per monitorare e proteggere gli accumulatori, e per conoscere tutti i potenziali pericoli.

1.1- Casistica incidentale.

Tramite determinati trigger (inneschi), le LIB possono andare incontro a fuoriuscite termiche (vale a dire il rapido aumento della temperatura accompagnato da sfiato), con possibile fiamma o espulsione di parti costituenti, incendio o esplosione. Tra i trigger che possono causare guasti alle LIB si annoverano l'eccessiva carica, il surriscaldamento, lo schiacciamento, l'impatto meccanico e i cortocircuiti interni ed esterni. Il calore può essere generato nelle batterie da reazioni chimiche ed elettrochimiche o da processi fisici. Se la velocità di trasferimento (dispersione) del calore dalla cella è inferiore alla velocità della sua generazione si può raggiungere una situazione critica alla temperatura T_{onset} , definita il "punto di non ritorno" negli studi calorimetrici, che innesca il processo di *runaway* della cella e porta ad un ulteriore aumento di temperatura, accelerando la velocità delle reazioni chimiche. Il termine *runaway* è riferito al corpo di reazioni chimiche che porta alla decomposizione di una o più sostanze presenti in una cella Li-ione. Tali reazioni sono auto-catalitiche con velocità che tendono ad aumentare esponenzialmente con la temperatura, mentre la velocità di trasferimento del calore aumentano in genere linearmente. Se la temperatura massima raggiunta dalla batteria è inferiore a quella richiesta per indurre sfiato, rottura o esplosione si ha la cosiddetta "fuga termica temporanea benigna". In seguito vengono illustrate le principali categorie di incidenti e relative problematiche che possono verificarsi nelle LIB.

- **Fuga di elettrolita o gas da una batteria (Venting):** il verificarsi di questa condizione richiede una forza motrice e un percorso di fuga. Le batterie sono progettate per contenere pressioni moderate per impedire il rilascio di gas (infiammabili) ed elettroliti; quando si verificano perdite, possono essere attribuite all'esistenza di difetti, forze motrici eccessive e abuso deliberato o involontario della batteria. La principale forza trainante è la pressione interna delle celle, sia che si considerino perdite lente, rotture o esplosioni.

- **Rottura della batteria:** si tratta di un evento di gravità intermedia, più grave delle perdite, ma meno rispetto le esplosioni. Sono caratterizzate dall'improvvisa apertura di una cella o di una batteria e dalla rapida fuoriuscita di gas e/o elettrolita nell'ambiente, con possibile fuga di solidi dalla batteria. Le rotture sono spesso accompagnate da un forte rumore. Alcuni danni fisici possono derivare da rotture, ma i rischi più gravi sono quelli dovuti all'elettrolita, che può causare lesioni alle persone e corrodere le apparecchiature.

- **Incendi:** Il fuoco è un processo che comporta una rapida ossidazione a temperature elevate accompagnata dall'evoluzione dei prodotti gassosi riscaldati della combustione e dall'emissione di radiazioni visibili e non visibili. Sono necessari tre componenti per la combustione: combustibile, ossigeno e una fonte di accensione ([triangolo di combustione](#)). Riconoscere questi componenti e controllarne l'interazione è fondamentale per la sicurezza. Gli incendi, secondo la Norma UNI EN 2:2005, vengono distinti in cinque classi, secondo lo stato fisico dei materiali combustibili [3]. Sebbene la maggior parte degli incendi a carico delle LIB siano dovuti ad urti, non si possono escludere incidenti durante la fase di ricarica o subito al termine di essa [4]. Per caratterizzare un incendio uno dei parametri fondamentali da conoscere è la potenza termica indicata come Heat Release Rate (HRR), cioè dalla velocità di rilascio del calore durante la combustione del materiale. HRR è il calore rilasciato dalla combustione di un materiale per unità di tempo per unità di area, questa grandezza è ampiamente utilizzata nell'Ingegneria Antincendio al fine di caratterizzare le conseguenze di un incendio e di dimensionare i sistemi di estinzione. Il principale strumento per la misura dell'HRR è il calorimetro a cono. Esso rappresenta la principale attrezzatura prevista per la certificazione dei materiali. Per ottenere dati rigorosi su cui elaborare sistemi di protezione antincendio per LIB, è necessario controllare numerosi parametri, quali l'evento che innesci l'incendio, tecnologia e geometria della cella, e configurazione del pacco batterie.

- **Esplosioni:** possono essere classificate in due gruppi, esplosioni fisiche e chimiche. Un' esplosione fisica avviene a causa del rapido rilascio di energia meccanica, come nel caso della fuoriuscita di un gas compresso, e non coinvolge reazioni chimiche, seguendo diverse casistiche:
 - 1) *vessel ruptures*, cioè rottura improvvisa di un recipiente che contiene un materiale in pressione (sovra-pressurizzazione di un serbatoio, danno ad un dispositivo di sfiato). La rottura può avere origini diverse quali corrosione, danno meccanico, esposizione ad alte temperature (come nel caso di partecipazione ad un incendio).
 - 2) *rapid phase transition explosions*, si verifica quando un materiale esposto ad una fonte di calore subisce un rapido cambiamento di fase a cui consegue un aumento del volume del materiale.
 - 3) *boiling liquid expanding vapor explosion (BLEVE)*, avviene per rottura di un recipiente che contiene gas liquefatto conservato ad una temperatura superiore alla sua temperatura di ebollizione standard (T_b). Alla rottura del recipiente segue il contatto tra gas e ambiente e la rapida trasformazione

di fase da liquido a vapore. La rapida espansione del vapore provoca l'espulsione della fase liquida e del contenuto del recipiente e la proiezione di frammenti del materiale che lo costituisce.

Un' esplosione chimica è la conseguenza di una reazione chimica, la quale può essere una combustione, una decomposizione o altro tipo di reazioni veloci e fortemente esotermiche. La reazione può essere uniforme o propagante. Una reazione uniforme coinvolge tutta la massa, come nel caso di un reattore a miscelazione. Un esempio di esplosione provocata da una reazione uniforme è la *runaway reaction* che avviene quando il calore rilasciato dalla reazione è maggiore del calore dissipato o rimosso, il che provoca un aumento incontrollato di temperatura e pressione che può essere sufficiente a provocare la rottura del recipiente. Queste reazioni sono ulteriormente classificate in detonazioni e deflagrazioni a seconda della velocità assunta dal fronte di reazione nella massa:

1) detonazione: il fronte di reazione si muove all'interno della massa dei reagenti ad una velocità uguale o maggiore di quella del suono.

2) deflagrazione: la velocità di propagazione del fronte di reazione è inferiore a quella del suono [3].

1.2- Meccanismi di fallimento.

La risposta più comune di una cella a condizioni di abuso è la generazione di calore e gas. Sebbene possano essere collegati (i.e., il gas e il calore sono prodotti dalle stesse reazioni chimiche), ci sono esempi in cui il calore e il gas sono prodotti indipendentemente. Possiamo distinguere tre macro-classi per i meccanismi di fallimento: termici, meccanici ed elettrici:

- **Abuso termico:** prevede la generazione di calore all'interno delle batterie in risposta a test/eventi. Ad esempio, il cortocircuito surriscalda la cella a causa del riscaldamento per effetto Joule a seguito del passaggio di alte correnti, fino all'innescio di reazioni chimiche interne al di sopra della temperatura di auto-riscaldamento. Il calore all'interno della cella può essere anche causato da altre reazioni chimiche ossidative, ad esempio a seguito di carica eccessiva, che sono in grado portare ad una fuga termica.

- **Danno fisico:** danni fisico, quali puntura, schiacciamento, vibrazione o scossa, possono comportare un cortocircuito all'interno di celle o pacchi batteria, e causare un flusso di corrente in maniera imprevista. Il corto circuito interno è uno dei fallimenti più difficili da arginare. In generale, le celle e le batterie con energia (Wh/kg) e densità di energia (Wh/dm³) elevate possono produrre una risposta più energetica se abusate da foratura, schiacciamento o shock. Inoltre, elettroliti o altri materiali infiammabili fuoriusciti a seguito della compromissione accidentale del contenimento possono potenzialmente produrre incendi secondari.

- **Problematiche in fase di carica/scarica:** cariche eccessivamente lunghe o scariche troppo profonde delle LIB possono verificarsi in caso di malfunzionamento dell'elettronica di controllo della stazione di ricarica o del pacco batteria nel sistema di gestione della (BMS), o in caso di grave squilibrio delle celle nel pacco stesso. La risposta di celle e pacchi batteria durante una carica eccessiva dipende da vari parametri come la corrente, la massima tensione applicata, l'ambiente termico e i materiali utilizzati, ed è una funzione complessa di numerosi meccanismi di guasto [5]. La risposta termica delle celle Li-ione in seguito a carica eccessiva è in gran parte determinata dalla chimica del catodo. Infatti, durante la carica il litio viene rimosso dal materiale catodico (de-intercalazione nei catodi lamellari come il litio cobalto ossido LiCoO₂) e convogliato all'anodo

(intercalazione nella grafite). La rimozione eccessiva di litio dalla struttura del catodo può provocare cambiamenti di fase permanenti, con sviluppo di ossigeno nei catodi lamellari, deterioramento, e variazioni dei potenziali redox [5]. Prove ARC (Accelerate Rate Calorimetry) effettuate su una serie di catodi evidenziano infatti che il LiCoO_2 , ossia uno dei materiali utilizzati in passato, è il più instabile, mentre il materiale con struttura olivina LiFePO_4 , che non può perdere ossigeno per la forza del legame fosfato, appare il meno reattivo [3]. Le misurazioni del flusso di calore dalle celle e la temperatura della superficie di queste durante la carica hanno mostrato un rapido aumento della generazione di calore quando tutto il litio viene rimosso dal catodo lamellare ([Rilascio di energia in funzione della temperatura per diverse tipologie di catodo utilizzati nelle LIB](#)). Inoltre, alcune delle celle più stabili dal punto di vista termico possono mostrare il range di tolleranza più basso per alle cariche eccessive. Ad esempio alcuni studi hanno evidenziato che la risposta alla carica eccessiva di una cella $\text{LiC}_6/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [6] dipendeva dalla corrente di carica: basse correnti portavano a fuga temporanea benigna, alte correnti causavano fuga termica delle celle [7].

L'elettrodeposizione di Li metallico sull'anodo di grafite è una possibile modalità di guasto durante la ricarica rapida a bassa temperatura, o la carica eccessiva. La conseguenza di questo fenomeno è una perdita di capacità irreversibile, con possibile formazione di strutture dendritica di litio metallico sulla superficie dell'anodo carbonioso. I dendriti, la cui formazione è anche correlata alla natura dell'elettrolita [8], possono crescere dall'anodo attraverso il separatore, e raggiungere il catodo causando un corto circuito interno. Questa situazione può creare una vulnerabilità a livello della sicurezza che potrebbe persistere dopo la carica. Una tecnica analitica per la determinazione semi-quantitativa di litio "muschioso" (*mossy*) o dendritico è la spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) o la risonanza magnetica nucleare (NMR). Rispetto alla spettroscopia NMR, quella EPR mostra una maggiore sensibilità per unità di volume e una maggiore selettività rispetto il rivelamento di dendrite [9].

- **Cortocircuiti:** il corto circuito esterno è il tipo più comune di condizione abusiva della batteria. Può essere causato da diversi fattori, tra cui un oggetto estraneo, guasto del separatore, cattivo design della cella (ad esempio mancanza di sufficiente separazione o isolamento degli elettrodi nella cella), cattivi processi di fabbricazione (sbavature sul bordo del collettore di corrente), o pressione esterna sulle pareti della cella. I cortocircuiti interni possono anche svilupparsi a causa di altre condizioni di abuso che portano alla generazione di gas all'interno della cella e allo spostamento degli elettrodi interni che possono entrare in contatto tra loro, specialmente nelle celle a sacca. Questo meccanismo di deformazione può bypassare completamente i separatori "sicuri" progettati per resistere ai cortocircuiti interni ([Cause di guasto, conseguenze e relativi sistemi di sicurezza](#)).

1.3- Sistemi di protezione e controllo delle celle. (1.3)

Una cella Li-ione è sicura se attentamente controllata. La perdita del controllo della temperatura interna della cella provoca l'innescò di una serie di reazioni indesiderate che possono culminare in reazioni di decomposizione completa dei materiali attivi e dell'elettrolita (*runaway*) con conseguente esplosione o incendio.

Il **BMS** (*Battery Management System*) è un circuito elettronico utilizzato per assicurare che la cella funzioni nelle condizioni operative adatte a garantire la sicurezza e ad interrompere il funzionamento delle batterie nel caso di guasto della cella o dello stesso BMS. Deviazioni dalle condizioni operative

sicure possono essere provocate da molteplici fattori come piccole variazioni della capacità interna, della resistenza, da auto-scarica dovuta alle modalità di fabbricazione, da cause esterne ambientali o da errato utilizzo delle celle. Al BMS vengono affidate numerose funzioni: monitoraggio della temperatura e della tensione, controllo della carica, equalizzazione e bilancio delle celle, ricircolo dell'eccesso di energia, protezione dal corto-circuito, controllo dei dispositivi attivi di raffreddamento (ventole), rilevamento e controllo di alta corrente. [10,11]

Il **CID** (*Current Interruption Device*) interviene nei confronti della sovrappressione interna dovuta ai gas che si originano negli stadi iniziali del *runaway*. I CID sono interruttori meccanici incorporati in testa alla cella collegati alla linguetta dell'elettrodo positivo e al terminale positivo. Nel caso di eccessivo aumento della pressione interna durante la fase di carica, il CID interrompe il collegamento tra il terminale e l'elettrodo positivo, aprendo il circuito e ostacolando la ulteriore carica, prevenendo l'inizio del *runaway* della cella, impedendo così rottura catastrofica. Il CID consente di mitigare gli effetti di sovra-carica e cortocircuito esterno.

Il **PTC** (*Positive Temperature Coefficient*) è un dispositivo a forma di disco costituito da un materiale con un coefficiente termico di espansione positivo. Questo sistema è utilizzato principalmente nelle celle cilindriche. Si tratta di una membrana costituita da una matrice di polietilene nella quale sono dispersi materiali conduttivi. In genere si trovano in testa alla cella: in caso di sovracorrente, come accade nel caso di un cortocircuito esterno, il polimero si riscalda e si espande. L'espansione del polimero provoca l'aumento della resistività elettrica del PTC e la diminuzione del flusso di corrente all'interno della cella ([CID e PTC in una cella Sony 18650](#)) [3]

Al termine del processo produttivo, una cella litio ione è scarica. Prima di lasciare la fabbrica, viene sottoposta ad una prima carica, nel corso della quale l'elettrolita viene parzialmente ridotto e i prodotti di questa reazione si depositano sulla superficie dell'anodo, per formare l'interfaccia solido liquido tra elettrolita ed elettrodo di grafite. Questa interfaccia solida, denominata SEI (*Solid Electrolyte Interphase*), consente l'intercalazione del litio nella grafite e previene la decomposizione ulteriore dell'elettrolita, diventando quindi fondamentale per la sicurezza della cella.

1.4- Analisi dei rischi relativi ai diversi componenti di una LIB.

La scelta dei materiali con cui sono realizzate le celle, oltre a determinarne le caratteristiche prestazionali, ne condiziona la sicurezza. Un'altra caratteristica molto influente in termini di sicurezza è il design della batteria. [12]. La scelta del **catodo** impiegato nella cella influenza decisamente i parametri riguardanti la sicurezza [13]. La gravità della fuga termica ha mostrato inoltre una forte dipendenza dalla composizione chimica delle celle. [14,15]

I **materiali anodici** sono scelti per avere alta capacità, elevata velocità di carica, stabilità rispetto al ciclo di carica e all'esposizione ad alte temperature. Gli anodi di carbonio possono essere basati su grafite naturale o sintetica, possono avere una superficie elevata o meno e possono avere diverse morfologie. Queste proprietà del materiale influenzano la risposta termica dell'anodo in condizioni di abuso. L'anodo $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ è stato proposto come alternativa sicura agli elettrodi di grafite, tuttavia, mentre la sicurezza è migliorata, l'impatto commerciale delle celle Li-ione utilizzano questa tecnologia è limitato, a causa di una ridotta densità di energia.

Gli **elettroliti** solidi ricoprono una posizione di particolare interesse a causa della possibilità di rendere una batteria più sicura e non infiammabile. Gli elettroliti solidi inorganici (SE) possiedono una sostanziale sicurezza e stabilità elettrochimica; queste caratteristiche li rendono componenti chiave di batterie ricaricabili allo stato solido con alta densità di energia. Tuttavia, il complicato processo di stampaggio e la scarsa bagnabilità tra gli SE e i materiali attivi sono le barriere più difficili da superare per l'applicazione, il che rende necessario lo studio della struttura e le vie di diffusione del litio in questi elettroliti [16]. I polimeri contenenti eteroatomi formano complessi a bassa energia reticolare con sali alcalini nei quali i domini amorfi mostrano una mobilità ionica apprezzabile. Con bassa resistenza interfacciale e un'ampia finestra di stabilità, questi materiali aprono un nuovo campo nell'elettrochimica a stato solido [17,18].

I **separatori** hanno la funzione indispensabile della separazione fisica degli elettrodi. Il separatore è utilizzato tra il catodo e l'anodo per evitare un cortocircuito elettronico e costituisce la via di trasporto per gli ioni litio nell'elettrolita. Un separatore ideale per le LIB deve essere altamente poroso, per assicurare una buona bagnabilità nei confronti dell'elettrolita e favorire il trasporto ionico, meccanicamente robusto e flessibile per facilitare la produzione, nonché termicamente stabile per evitare deformazioni durante l'utilizzo della cella. Dati alcuni limiti di stabilità termica e bagnabilità delle membrane porose in poliolefina attualmente utilizzate, alcuni studi recenti hanno proposto una membrana di poliammide porosa (PI) che mostra eccellenti proprietà come separatore per batterie Litio in termini di stabilità termica, conduttività ionica e bagnabilità sia negli elettroliti carbonati che eteri [19] ([Condizione operative ideali per una LIB](#))

1.5- Test utilizzati per caratterizzare le celle e simulare le condizioni di abuso.

L'esecuzione di prove di abuso su batterie litio ione necessita di una organizzazione complessa e di numerose attrezzature. Prima fra tutte è necessaria la corretta identificazione dei dispositivi sottoposti a prove: diventa perciò fondamentale l'analisi chimica a priori e la caratterizzazione elettrica [20].

La stabilità elettrochimica dei materiali è alla base del comportamento sicuro della cella e del successivo assemblaggio della batteria. La voltammetria ciclica (CV) può essere utilizzata per valutare la finestra di stabilità elettrochimica dei materiali all'interno della cella

Le caratteristiche termiche delle celle e batterie è uno degli aspetti più importanti della progettazione di celle e batterie sicure. I singoli materiali così come i moduli batteria completi devono essere caratterizzati per comprendere le modalità di guasto e sviluppare dispositivi resistenti agli abusi. La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica analitica utilizzata per comprendere gli effetti dell'abuso termico sui materiali della batteria. Questa tecnica consente di misurare la risposta termica di componenti di cella su un ampio intervallo di temperature durante la scansione a una velocità fissa. In casi favorevoli, queste informazioni consentono l'identificazione dei componenti che partecipano all'attività termica. La tecnica DSC consente anche la misurazione qualitativa dell'effetto dello stato di carica locale degli elettrodi, che influisce sulla reattività termica delle celle portando a fuga termica e all'auto-scarica di queste. Le tecniche DSC sono limitate a campioni di piccole dimensioni. I test di calorimetria a velocità accelerata (ARC) sono condotti su celle cariche e componenti di cella in condizioni adiabatiche, queste condizioni consentono un controllo preciso della temperatura ed espongono la cella a condizioni più uniformi. In condizioni adiabatiche, la velocità di riscaldamento della cella è strettamente funzione delle reazioni che generano calore intrinseco nella cella e della capacità termica dei componenti della cella. La velocità di reazione in

genere aumenta molto lentamente nelle fasi iniziali, per poi passare attraverso una serie di stadi di accelerazione, fino a una fuga termica finale. La camera di temperatura ARC tiene traccia di questo profilo di temperatura della cella fino a velocità di riscaldamento elevate. Un esperimento tipico richiede alcuni giorni. Grazie all'ambiente adiabatico, l'insorgenza di auto-riscaldamento a causa di reazioni chimiche all'interno della cella può essere rivelata con maggiore sensibilità. La risposta delle celle può essere caratterizzata in termini di [velocità di auto-riscaldamento durante il test della rampa termica forzata](#). I test ARC e Thermal Ramp sono quindi utilizzati per caratterizzare il processo di fuga termica. Una fonte esterna di calore (che simula un evento di abuso) viene utilizzata per aumentare la temperatura della cella fino alla temperatura di insorgenza (T_i) alla quale si osserva una velocità di auto-riscaldamento di 0,2 °C/min (la sensibilità ARC arriva in genere a 0,02 °C/min). Questa bassa generazione di calore, che può di solito essere dissipata nei pacchi della batteria, è una conseguenza della decomposizione della SEI, che causa l'esposizione dell'anodo a reazioni di auto-riscaldamento che coinvolgono l'elettrolita. Il riscaldamento aggiuntivo fa entrare la cella nella fase 3, in cui reazioni all'anodo e/o al catodo possono causare un rapido aumento della temperatura (fuga termica), a cui potrebbero seguire fiamme o disassemblaggi rapidi. La fuga termica è prevista alla velocità di auto-riscaldamento di 10 °C/min, oltre la quale è altamente improbabile che qualsiasi intervento o meccanismo di raffreddamento possa placare la fuga termica. La temperatura di fuga (T_f) è funzione di dimensione, design e dei materiali della cella, e può variare da 130 °C a ben oltre 200 °C. I materiali catodici che rilasciano ossigeno ad alte temperature hanno velocità di reazione ed entalpie di reazione particolarmente elevate. I tempi di fuga termica possono essere ritardati di minuti o diverse ore, ciò dipende dai dettagli di costruzione del pacco batteria e dall'ambiente operativo [21].

2- Normativa in caso di incidenti.

Il recente incremento di interesse verso gli accumulatori Li-ione ha reso necessario lo sviluppo di specifiche norme tecniche (standards) e giuridiche (regulations), tuttora in corso di implementazione. La fonte Europea di riferimento è la direttiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 6 settembre 2006, relativa a pile e accumulatori e ai rifiuti di pile e accumulatori, che abroga la direttiva 91/157/CEE. Il sistema introdotto dalla normativa è impostato quasi esclusivamente sulla responsabilità dei produttori (ossia dei primi importatori o fabbricanti) di pile e di accumulatori ai quali si chiede di sovvenzionare tutte le operazioni, dall'informazione ai cittadini alla raccolta differenziata dei rifiuti, nonché di finanziare la realizzazione di sistemi di trattamento e di riciclo dei rifiuti di pile e di accumulatori. Molti paesi seguono norme e regolamentazioni che richiedono di valutare i prodotti rispetto a una serie di criteri di sicurezza stabiliti in base alla destinazione d'uso. Gli standard più comuni e largamente accettati sono basati sulla normativa proposta e pubblicata da parte della International Electrotechnical Commission (IEC), Underwriters Laboratories (UL) e Nazioni Unite (UN). Gli enti normatori che si occupano dell'ambito sono: IEC (International Electrotechnical Commission), ISO (International Organisation for Standardisation), SAE (Society of Automotive Engineers International); CEN (European Committee for Standardisation), CENELEC (European Committee for Electrotechnical Standardisation), BSI (British Standards Institution), JISC (Japanese Industrial Standards Committee), CEI (Comitato Elettrotecnico Italiano). L'elenco che segue descrive alcuni dei punti essenziali della normativa internazionale relativa a celle e moduli Li-ione, in riferimento ad applicazioni portatili, stazionarie e Light Electric Rail (LER).

- **UL 1642** batterie al litio - è una normativa di sicurezza che definisce requisiti intesi a ridurre il rischio di incendio o esplosione quando le batterie al litio (o le celle) sono usate in un prodotto. I requisiti di certificazione UL1642 sono stabiliti per evitare il rischio di incendi o esplosioni quando le LIB funzionano in un dispositivo. I requisiti di certificazione UL1642 hanno anche lo scopo di evitare il rischio di lesioni alle persone a causa di incendio o esplosione quando le batterie Li-ione sostituibili dall'utente vengono rimosse da un prodotto e scartate. I requisiti di certificazione UL1642 non coprono il rischio di tossicità che può derivare dall'ingestione di una LIB o il suo contenuto, né il rischio di lesioni alle persone che possono verificarsi se una batteria viene tagliata per consentire l'accesso al suo contenuto.

- **IEC 62133** Celle e batterie secondarie contenenti elettroliti alcalini o non-acido di altro tipo - Requisiti di sicurezza per celle secondarie sigillate e batterie composte da esse, per utilizzo in applicazioni portatili.

- **UL 1973** batterie per l'uso in Light Electric Rail (LER) e applicazioni stazionarie - Lo standard valuta la capacità del sistema di accumulo di energia elettrica di resistere a condizioni di stress simulate in sicurezza. La presente norma non valuta le prestazioni (ovvero le misurazioni della capacità in varie condizioni di scarica) o l'affidabilità (ovvero le misurazioni della capacità in varie condizioni ambientali) di questi dispositivi.

- **UL 991** Queste normative si applicano ai controlli che utilizzano dispositivi a stato solido e sono destinati a specifiche funzioni di protezione legate alla sicurezza. Le norme affrontano i potenziali rischi unici della natura elettronica di un controllo. Le apparecchiature o i componenti che utilizzano una funzionalità elettronica devono inoltre soddisfare i requisiti di base di costruzione e prestazioni contenuti nella norma applicabile sul prodotto finale o sui componenti. Questi requisiti hanno lo scopo di integrare gli standard applicabili del prodotto finale o dei componenti e non sono intesi come unica base per lo studio dei rischi di incendio, scosse elettriche o lesioni alle persone associate a un controllo.

La norma italiana di recepimento della direttiva Europea 2006/66/CE è il Decreto Legislativo 20 novembre 2008, n.188 successivamente modificato dal Decreto Legislativo 11 febbraio 2011, n. 21 e dalla legge 6 agosto 2013, n. 97. Sono destinatari (a vario titolo) sue delle disposizioni:

il **produttore**: chiunque immetta sul mercato nazionale (cioè chiunque fornisca a titolo oneroso o gratuito in favore di terzi all'interno del territorio italiano) per la prima volta a titolo professionale pile o accumulatori, compresi quelli incorporati in apparecchi o veicoli, a prescindere dalla tecnica di vendita utilizzata;

il **distributore**: qualsiasi persona che, nell'ambito di un'attività commerciale, fornisce pile e accumulatori ad un utilizzatore finale. [Percorso normativo](#) [22]

Il Decreto Legislativo 188/2008 prevede i seguenti soggetti istituzionali:

Registro Nazionale dei soggetti tenuti al finanziamento ex art. 14 Istituito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, il Registro raccoglie i dati relativi ai quantitativi di Pile e Accumulatori immesse sul mercato. L'iscrizione al Registro è obbligatoria per tutti i Produttori di pile/accumulatori.

Centro di Coordinamento Nazionale Pile ed Accumulatori (CDCNPA) ex artt. 16, 17 Il Centro di Coordinamento si è costituito nell'ambito del Forum Pile e Accumulatori su iniziativa di

Confindustria ANIE che rappresenta a livello nazionale le aziende produttrici di pile e accumulatori, espressione di oltre il 90% del mercato.

Il Decreto prevede che raccolta e smaltimento dei rifiuti di pile e batterie siano organizzati dai produttori, su base individuale o collettiva, assegnando al Centro di Coordinamento (CDCNPA) il compito di armonizzarne le attività, a garanzia che raccolta e smaltimento siano assicurate su tutto il territorio nazionale.

Comitato di Vigilanza e Controllo ex art. 19 Il Comitato già istituito ai sensi del decreto n. 151/2005 (RAEE), assume anche le funzioni di Comitato di Vigilanza e Controllo sulla gestione delle pile e degli accumulatori e dei relativi rifiuti.

Riconoscimenti

Questo elaborato si inquadra nell'ambito di un progetto di collaborazione tra il Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università degli Studi di Ferrara e l'associazione Motus-E.

Riferimenti bibliografici

[1] Wenwei Wang, Yiding Li, Lin Cheng, Fenghao Zuo, Sheng Yang: Safety performance and failure prediction model of cylindrical lithium-ion battery.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227755>

[2] Cinzia Di Bari, Michele Mazzaro, Carla Menale: Sicurezza-dei-sistemi-di-accumulo-elettrochimico-nella-elettromobilita-e-negli-impieghi-stazionari. DOI 10.12910/EAI2018-037

[3] Cinzia Di Bari, Vincenzo Sglavo: Procedura di estinzione incendi di celle Litio-ione su scala di laboratorio. https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/accumulo/2014/rds-par2014-182.pdf

[4] Cinzia Di Bari: Sicurezza degli accumulatori litio ione ed elettromobilità: indice commentato degli studi effettuati MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO. DOI 10.13140/RG.2.2.17717.93920

[5] D. Belov, Mo-Hua Yang: Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions. DOI 10.1007/s10008-007-0449-3

[6] Ruxandra Vidu and Pieter Stroeve: Improvement of the Thermal Stability of Li-Ion Batteries by Polymer Coating of LiMn2O4. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie034085z>

[7] Toshihiro Yoshida, Kenshin Kitoh¹, Shinji Ohtsubo, Wataru Shionoya¹, Hiroyuki Katsukawa and Jun-ichi Yamaki: Safety Performance of Large and High-Power Lithium-Ion Batteries with Manganese Spinel and Meso Carbon Fiber. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2424269>

[8] Owen Crowther and Alan C. West: Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2969424>

[9] Johannes Wandt, Cyril Marino, Hubert A. Gasteiger, Peter Jakes, Rüdiger-A. Eichelbnd and Josef Granwehr: Operando electron paramagnetic resonance spectroscopy – formation of mossy lithium on lithium anodes during charge–discharge cycling. <https://doi.org/10.1039/C4EE02730B>

[10] <http://www.mpoweruk.com/bms.htm>

[11] Michael D.Farrington: Safety of lithium batteries in transportation. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00565-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00565-1)

[12] Eric Maiser: Battery packaging - Technology review. <https://doi.org/10.1063/1.4878489>

- [13] Cinzia Di Bari, Vincenzo Sglavo: Batterie Litio-ione: sulla catena degli eventi termici che può condurre a esplosione ed incendio. https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/accumulo-di-energia/rds_par2015-200.pdf
- [14] Andrey W. Golubkov, David Fuchs, Julian Wagner, Helmar Wiltsche, Christoph Stangl, Gisela Fauler, Gernot Voitic, Alexander Thalera and Viktor Hackere: Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. <https://doi.org/10.1039/C3RA45748F>
- [15] Andrey W. Golubkov, Sebastian Scheikl, René Planteu, Gernot Voitic, Helmar Wiltsche, Christoph Stangl, Gisela Fauler, Alexander Thalera and Viktor Hacker: Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge. <https://doi.org/10.1039/C5RA05897J>
- [14] Qingpeng Guo, Yu Han, Hui Wang, Shizhao Xiong, Yujie Li, Shuangke Liu, and Kai Xie: New Class of LAGP-Based Solid Po6ymer Composite Electrolyte for Efficient and Safe Solid-State Lithium Batteries. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsami.7b12092#>
- [17] M. Armand: Polymer solid electrolytes - an overview. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90083-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90083-8)
- [18] Anil Arya & A. L. Sharma: Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1908-6>
- [19] Manni Li, Zhoujie Zhang, Yuting Yin, Weichang Guo, Yuge Bai, Fan Zhang, Bin Zhao, Fei Shen, and Xiaogang Han: Novel Polyimide Separator Prepared with Two Porogens for Safe Lithium-Ion Batteries. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19049>
- [20] Daniel H. Dougherty1 and E. Peter Roth: A General Discussion of Li Ion Battery Safety. <https://doi.org/10.1149/2.F03122if%20>
- [21] 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 ed estinzione effettuate su Litio metallico e su celle Litio-ione. https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/accumulo-di-energia/rds_par2015-199.pdf
- [22] 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. https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/accumulo-di-energia/rds_par2016_168.pdf