

Imola, 01/09/2022



CELLE AL LITIO TECNOLOGIE

ELSA Solutions SpA

Document Version	0.1
Issue Date	01/09/2022
Prepared by	Riccardo Massaro
Approved by	Davide Dal Pozzo

CONFIDENTIALITY: This document and its attachments are **STRICTLY CONFIDENTIAL** and are addressed solely to the persons listed above. The document discloses confidential information and intellectual properties contents whose rights are of ELSA Solutions SpA. All the information contained therein are strictly confidential and shall not be forwarded / showed / copied / transmitted / communicated to third parties without written authorization by ELSA Solutions SpA.

Sommario

1. FINALITA' DEL DOCUMENTO:	3
2. COME NASCONO LE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO.....	3
3. LITIO OSSIDO DI COBALTO (LiCoO_2) — LCO	4
4. OSSIDO DI LITIO MANGANESE (LiMn_2O_4) — LMO	5
5. OSSIDO DI LITIO COBALTO E NICHEL MANGANESE (LiNiMnCoO_2) — NMC.....	7
6. FOSFATO DI FERRO E LITIO (LiFePO_4) — LFP.....	8
7. OSSIDO DI ALLUMINIO AL LITIO NICHEL COBALTO (LiNiCoAlO_2) — NCA	10
8. TITANATO DI LITIO (Li_2TiO_3) — LTO	11
9. COMPARATIVA GENERALE.....	12
10. COMPARATIVA LFP \ NMC.....	13
11. THERMAL RUNAWAY	15
Bibliografia.....	18

ELSA Solutions SpA

1. FINALITA' DEL DOCUMENTO:

La finalità di questo documento è quella di mostrare una panoramica sintetica delle varie tecnologie di litio attualmente presenti fornendo una raccolta di informazioni dedicata agli aspetti fondamentali relativi alle differenze tra di esse e comparandone le caratteristiche principali.

Le batterie agli ioni di litio prendono il nome dai loro materiali attivi; le parole sono scritte per intero o abbreviate dai loro simboli chimici.

Questa sezione elenca alcuni dei tipi più comuni di litio.

2. COME NASCONO LE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

Fu solo all'inizio degli anni '70 che le prime batterie al litio non ricaricabili divennero disponibili in commercio. Negli anni '80 seguirono tentativi di sviluppare batterie al litio ricaricabili, ma lo sforzo fallì a causa delle instabilità del litio metallico utilizzato come materiale anodico.

Il litio è il più leggero di tutti i metalli, ha il maggiore potenziale elettrochimico e fornisce la maggiore energia specifica per peso. Le batterie ricaricabili con litio metallico sull'anodo (elettrodi negativi) possono fornire densità energetiche straordinariamente elevate, tuttavia, il ciclo produce dendriti indesiderati sull'anodo che se penetrassero nel separatore causerebbero un cortocircuito elettrico. La temperatura della cella aumenterebbe rapidamente e si avvicinerebbe al punto di fusione del litio, causando una fuga termica.

L'instabilità intrinseca del litio metallico, specialmente durante la carica, ha spostato la ricerca su una soluzione non metallica che utilizza gli ioni di litio. Sebbene abbia un'energia specifica inferiore rispetto al litio-metallo, gli ioni di litio sono sicuri, a condizione che i produttori di celle e i processi di ricarica seguano misure di sicurezza per mantenere la tensione e le correnti a livelli sicuri. Nel 1991, Sony ha commercializzato la prima batteria agli ioni di litio e oggi questa chimica è diventata la più promettente e in più rapida crescita sul mercato.

Nel 1994, la produzione di ioni di litio nella cella cilindrica 18650* con una capacità di 1.100 mAh costava più di \$ 10. Nel 2001, il prezzo è sceso a \$ 2 e la capacità è salita a 1.900 mAh. Oggi, le celle 18650 ad alta densità di energia erogano oltre 3.000 mAh e i costi sono ulteriormente diminuiti. La riduzione dei costi, l'aumento dell'energia specifica e l'assenza di materiale tossico hanno spianato la strada a rendere la batteria agli ioni di litio universalmente accettabile per applicazioni portatili, prima nel settore consumatori e ora sempre più anche nell'industria pesante, compresi i propulsori elettrici per veicoli.

Nel 2009, circa il 38% di tutte le batterie per fatturato erano agli ioni di litio. Gli ioni di litio sono batterie a bassa manutenzione, un vantaggio che molti altri prodotti chimici non possono vantare. Non hanno effetti-memoria e l'autoscarica è meno della metà rispetto ai sistemi a base di nichel. La tensione nominale della cella di 3,6 V può alimentare direttamente telefoni cellulari e fotocamere digitali, offrendo semplificazioni e riduzioni dei costi rispetto ai modelli multicella. Lo svantaggio è stato il prezzo elevato, che si sta però stabilizzando, soprattutto nel mercato destinato ai consumatori comuni.

3. LITIO OSSIDO DI COBALTO (LiCoO_2) — LCO

Generalmente indicata con LCO, questa chimica è molto diffusa nell'ambito dell'elettronica di consumo. La sua elevata energia specifica rende il Litio-cobalto la scelta popolare per telefoni cellulari, laptop e fotocamere digitali. La batteria è composta da un catodo di ossido di cobalto e un anodo di carbonio di grafite. Il catodo ha una struttura a strati e durante la scarica, gli ioni di litio si spostano dall'anodo al catodo. Il flusso si inverte in carica. Lo svantaggio del Litio-cobalto è una durata relativamente breve, una bassa stabilità termica e capacità di carico limitate (potenza specifica). La figura 1 ne illustra la struttura.

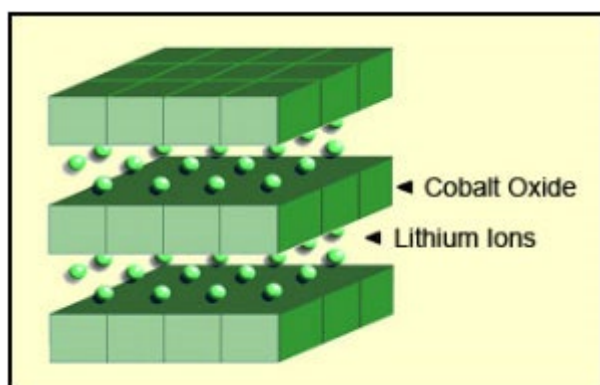


Figura 1: struttura Li-cobalto.

Il catodo ha una struttura a strati.
Durante la scarica gli ioni di litio si spostano dall'anodo al catodo; alla carica il flusso va dal catodo all'anodo.

Fonte: Cadex

Come altri ioni di litio miscelati al cobalto, la tecnologia LCO ha un anodo di grafite che limita la durata del ciclo modificando l'interfaccia dell'elettrolita solido (SEI – SOLID ELECTROLYTE INTERFACE), ispessendo l'anodo con uno strato di litio metallico depositato su di esso durante la ricarica rapida e la ricarica a bassa temperatura. I sistemi più recenti includono nichel, manganese e/o alluminio per migliorare la longevità, le capacità di carico e i costi.

La tecnologia LCO non deve essere caricata e scaricata a una corrente superiore al suo C-rating. Forzare una carica rapida o applicare un carico superiore provoca surriscaldamento e stress eccessivo.

Il grafico esagonale (Figura 2) riassume le principali caratteristiche della tecnologia LCO in termini di:

- energia specifica
- potenza specifica
- sicurezza
- prestazioni a temperature calde e fredde
- durata
- costo

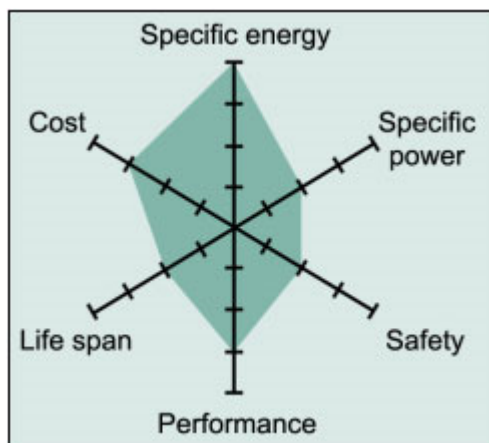


Figura 2: Grafico di una batteria al litio media.

Il Li-cobalto eccelle per l'elevata energia specifica, ma offre solo prestazioni moderate di potenza specifica, sicurezza e durata.

Fonte: Cadex

Ossido di cobalto di litio: catodo LiCoO_2 (~60% Co), anodo di grafite Forma abbreviata: LCO o Li-cobalto. Tecnologia presente dal 1991	
Tensione nominale	3,60 V
Tensione max di carica	4,20 V
Tensione min di scarica	3,00 V
Energia specifica (capacità)	Generalmente 150–200 Wh/kg, in alcuni casi fino a 240 Wh/kg
Carica (C rate)	0,7–1C, carica a 4,20 V Una corrente di carica superiore a 1C riduce la durata della batteria.
Tempo di carica tipico	3 ore
Scarica (C rate)	1C; Cutoff a 2,50V Una corrente di scarica superiore a 1C riduce sensibilmente la durata della batteria
Cicli vita	500–1000, relativi a profondità di scarica DoD, temperatura di lavoro e potenza in carica/scarica
Fuga termica	150°C (302°F). La carica completa può contribuire ad avviare fenomeni di fuga termica
Applicazioni tipiche	Telefoni cellulari, tablet, laptop, macchine fotografiche

4. OSSIDO DI LITIO MANGANESE (LiMn_2O_4) — LMO

Nel 1996 sono state commercializzate per la prima volta celle agli ioni di litio con ossido di litio manganese come materiale catodico, generalmente denominate LMO. L'architettura forma una struttura a matrice tridimensionale che migliora il flusso di ioni sull'elettrodo, il che si traduce in una minore resistenza interna e una migliore gestione della corrente.

Un ulteriore vantaggio di questa struttura è l'elevata stabilità termica e una maggiore sicurezza, ma il ciclo e la durata sono limitati. La bassa resistenza interna della cella consente una ricarica rapida e una scarica ad alta corrente. Un carico elevato continuo a questa corrente causerebbe un accumulo di calore e la temperatura della cella non può superare gli 80°C. La tecnologia LMO viene utilizzato per utensili elettrici, strumenti medici e veicoli ibridi ed elettrici.

La figura 4 illustra la formazione di una struttura cristallina tridimensionale sul catodo di una batteria LMO. Questa struttura a matrice, che di solito è composta da rombi collegati in un reticolo, appare dopo la formazione iniziale.

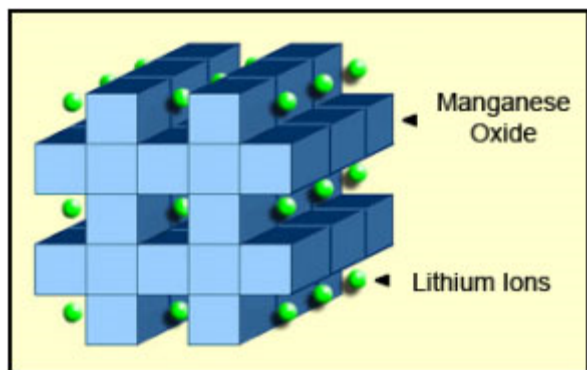


Figura 3: struttura Li-manganese.

La formazione cristallina catodica dell'ossido di litio manganese ha una struttura tridimensionale che appare dopo la formazione iniziale. La matrice fornisce una bassa resistenza ma ha un'energia specifica più moderata rispetto al cobalto.

Fonte: Cadex

La tecnologia LMO ha una densità di energia di circa un terzo inferiore alla tecnologia LCO.

Il grafico esagonale (Figura 4) riassume le principali caratteristiche della tecnologia LMO in termini di:

- energia specifica
- potenza specifica
- sicurezza
- prestazioni a temperature calde e fredde
- durata
- costo

Le batterie LMO non sono più comuni oggi; possono essere utilizzate solo per applicazioni speciali.

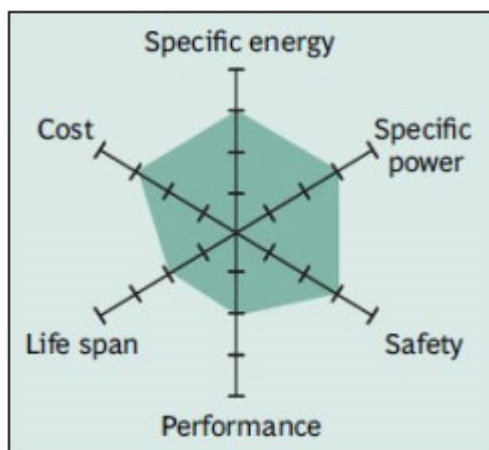


Figura 4: Istantanea di una batteria Li-manganese pura.

Sebbene moderati nelle prestazioni complessive, i nuovi modelli di Li-manganese offrono miglioramenti in termini di potenza specifica, sicurezza e durata.

Fonte: Boston Consulting Group

La maggior parte delle batterie LMO si miscela con ossido di cobalto (NMC) al litio e nichel-manganese per migliorare l'energia specifica e prolungarne la durata. La ricerca sugli ioni di litio gravita fortemente verso la combinazione di Li-manganese con cobalto, nichel, manganese e/o alluminio come materiale catodico attivo. In alcune architetture, all'anodo viene aggiunta una piccola quantità di silicio. Ciò fornisce un aumento della capacità del 25%; tuttavia, il guadagno è comunemente collegato a una vita più breve poiché il silicio cresce e si restringe con la carica e la scarica, causando stress meccanico. Questi tre metalli attivi, così come il potenziamento del silicio, possono essere opportunamente scelti per aumentare l'energia specifica (capacità), la potenza specifica (capacità di carico) o la longevità. Mentre le batterie destinate ai consumatori puntano ad avere alte capacità, le applicazioni industriali richiedono sistemi di batterie che abbiano buone capacità di caricamento, offrano una lunga durata e forniscano un servizio sicuro e affidabile.

Ossido di litio manganese: catodo LiMn_2O_4 . anodo di grafite

Forma abbreviata: LMO o Li-manganese (struttura a matrice) Dal 1996

Tensione nominale	3,70 V
Tensione max di carica	4,20 V
Tensione min di scarica	3,00 V
Energia specifica (capacità)	100–150 Wh/kg
Carica (C rate)	0,7–1 C tipico, 3 C massimo, carica a 4,20 V (la maggior parte delle celle)
Tempo di carica tipico	3 ore
Scarica (C rate)	1C; 10 C possibile con alcune celle, impulso 30 C (5s), interruzione 2.50V
Cicli vita	300–700 relativi a profondità di scarica DoD, temperatura di lavoro e potenza in carica/scarica

Fuga termica	250°C (482°F) tipico. La carica completa può contribuire ad avviare fenomeni di fuga termica
Applicazioni tipiche	Elettrodomestici, dispositivi medici, propulsori elettrici

5. OSSIDO DI LITIO COBALTO E NICHEL MANGANESE (LiNiMnCoO₂) — NMC

Uno dei sistemi agli ioni di litio di maggior successo è una combinazione catodica di nichel-manganese-cobalto (NMC). Il segreto della tecnologia NMC sta nella combinazione di nichel e manganese. In totale analogia a quanto succede per il sale da tavola, dove sodio e cloruro sono tossici se presi individualmente ma mescolati fungono invece da condimento e conservante alimentare, lo stesso accade con questi due metalli. Il nichel è noto per la sua elevata energia specifica ma per la scarsa stabilità; il manganese ha il vantaggio di formare una struttura a matrice per ottenere una bassa resistenza interna ma offre una bassa energia specifica. La combinazione dei metalli migliora a vicenda i punti di forza.

La tecnologia NMC è la batteria preferita per elettrodomestici, e-bike e altri propulsori elettrici. La combinazione del catodo è tipicamente un terzo di nichel, un terzo di manganese e un terzo di cobalto, noto anche come 1-1-1. Ciò offre una miscela unica che riduce anche il costo delle materie prime grazie al ridotto contenuto di cobalto. Un'altra combinazione di successo è NCM con 5 parti di nichel, 3 parti di cobalto e 2 parti di manganese (5-3-2). Sono possibili altre combinazioni che utilizzano varie quantità di materiali catodici.

I produttori di batterie stanno gradualmente migrando dai sistemi al cobalto verso i catodi di nichel a causa dell'alto costo del cobalto, della sua scarsa reperibilità e delle questioni etiche e morali che riguardano la sua estrazione. I sistemi a base di nichel hanno una maggiore densità energetica, un costo inferiore e una durata di vita più lunga rispetto alle celle a base di cobalto, ma hanno una tensione leggermente inferiore.

Il grafico esagonale (Figura 5) riassume le principali caratteristiche della tecnologia NMC in termini di:

- energia specifica
- potenza specifica
- sicurezza
- prestazioni a temperature calde e fredde
- durata
- costo

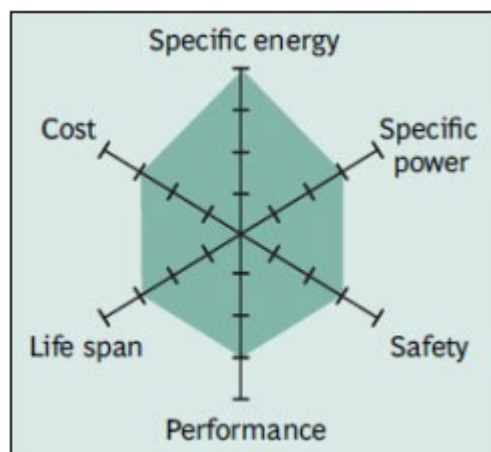


Figura 5: Istantanea di NMC.

La chimica NMC ha buone prestazioni complessive ed eccelle sull'energia specifica. Questa batteria ha il tasso di autoriscaldamento più basso.

Fonte: Boston Consulting Group

Litio Nichel Manganese Cobalto Ossido: LiNiMnCoO_2 . catodo, anodo di grafite

Forma abbreviata: NMC (NCM, CMN, CNM, MNC, MCN simili con diverse combinazioni di metalli) Dal 2008

Tensione nominale	3,70 V
Tensione max di carica	4,20 V
Tensione min di scarica	3,00 V
Energia specifica (capacità)	150–220 Wh/kg
Carica (C rate)	0,7–1C, carica a 4,20 V, alcuni vanno a 4,30 V; La corrente di carica superiore a 1C riduce la durata della batteria.
Tempo di carica tipico	3 ore
Scarica (C rate)	1C; 2C possibile su alcune celle; Spegnimento 2,50V
Cicli vita	1000–2000 relativi a profondità di scarica DoD, temperatura di lavoro e potenza in carica/scarica
Fuga termica	210°C (410°F) tipico. La carica completa può contribuire ad avviare fenomeni di fuga termica
Applicazioni tipiche	Elettrodomestici, Ebike, batterie per auto elettriche

I tre materiali attivi di nichel, manganese e cobalto possono essere facilmente miscelati per adattarsi a un'ampia gamma di applicazioni per i sistemi automobilistici e di accumulo di energia (EES) che richiedono cicli frequenti.

6. FOSFATO DI FERRO E LITIO (LiFePO_4) — LFP

Nel 1996 è stato scoperto il fosfato come materiale catodico per batterie al litio ricaricabili.

La tecnologia LFP offre buone prestazioni elettrochimiche con bassa resistenza. Ciò è reso possibile grazie al materiale catodico di fosfato su scala nanometrica. I principali vantaggi sono un'elevata corrente nominale e una lunga durata di vita, oltre a una buona stabilità termica, maggiore sicurezza e tolleranza in caso di abuso.

La tecnologia LFP è più tollerante alle condizioni di piena carica ed è meno stressato rispetto ad altri sistemi agli ioni di litio se mantenuto ad alta tensione per un tempo prolungato. D'altra parte però la sua tensione nominale inferiore di 3,2 V/cella riduce l'energia specifica al di sotto di quella degli ioni di litio miscelati con cobalto. Come la maggior parte delle batterie, la temperatura fredda riduce le prestazioni e una temperatura di stoccaggio elevata riduce la durata, il fosfato di litio non fa eccezione.

La tecnologia LFP ha un'autoscarica più elevata rispetto ad altre batterie agli ioni di litio, che può causare problemi di bilanciamento in relazione all'invecchiamento. Questo fattore può essere attenuato acquistando celle di alta qualità e/o utilizzando un'elettronica di controllo sofisticata, entrambi fattori che però aumentano il costo del pacco.

Il grafico esagonale (Figura 6) riassume le principali caratteristiche della tecnologia LFP in termini di:

- energia specifica
- potenza specifica
- sicurezza
- prestazioni a temperature calde e fredde
- durata
- costo

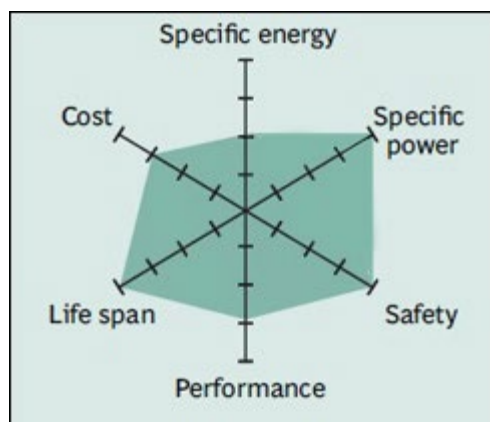


Figura 6: Istantanea di una tipica batteria ai fosfati di litio.
 Il fosfato di litio ha un'eccellente sicurezza e una lunga durata, ma un'energia specifica moderata e un'elevata autoscarica.
 Fonte: Cadex

Litio Ferro Fosfato: catodo LiFePO_4 , anodo di grafite

Forma abbreviata: LFP o Li-fosfato Dal 1996

Tensione nominale	3,20, 3,30 V nominale; range operativo tipico-/cella
Tensione max di carica	3,65 V
Tensione min di scarica	2,50 V
Energia specifica (capacità)	90–120 Wh/kg
Carica (C rate)	1C tipico, carica a 3,65V
Tempo di carica tipico	3 ore
Scarica (C rate)	1C, 25C su alcune cellule; impulso 40A (2s); 2,50 V cut-off (inferiore a 2 V provoca danni)
Cicli vita	2000 e oltre relativi a profondità di scarica DoD, temperatura di lavoro e potenza in carica/scarica
Fuga termica	300°C (572°F) Batteria molto sicura anche se completamente carica
Applicazioni tipiche	Portatile e stazionario che necessita di correnti di carico elevate e resistenza

7. OSSIDO DI ALLUMINIO AL LITIO NICHEL COBALTO (LiNiCoAlO_2) — NCA

Le batterie al litio e cobalto all'ossido di alluminio, o NCA, sono in circolazione dal 1999 per applicazioni speciali. Condivide somiglianze con la chimica NMC offrendo un'elevata energia specifica, una potenza specifica ragionevolmente buona e una lunga durata. Meno lusinghieri sono la sicurezza e il costo. La figura 11 riassume le sei caratteristiche chiave. La tecnologia NCA è un ulteriore sviluppo dell'ossido di nichel e litio; l'aggiunta di alluminio conferisce alla chimica una maggiore stabilità.

Il grafico esagonale (Figura 7) riassume le principali caratteristiche della tecnologia NMC in termini di:

- energia specifica
- potenza specifica
- sicurezza
- prestazioni a temperature calde e fredde
- durata
- costo

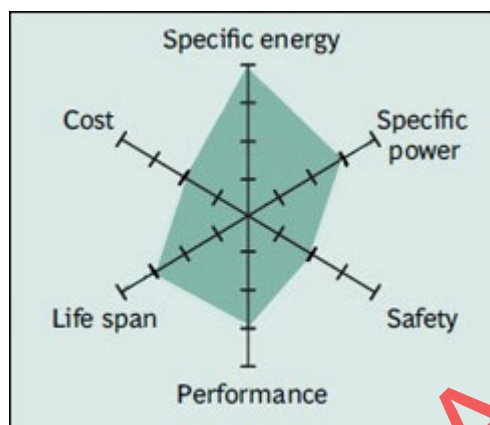


Figura 7: Istantanea di NCA.

Elevate densità di energia e potenza, nonché una buona durata della vita, fanno di NCA un candidato per i propulsori EV. Il costo elevato e la sicurezza marginale sono aspetti negativi.

Fonte: Cadex

Ossido di alluminio al nichel-cobalto di litio: catodo LiNiCoAlO_2 (~9% Co), anodo di grafite

Forma abbreviata: NCA o Li-alluminio. Dal 1999

Tensione nominale	3,60 V
Tensione max di carica	4,20 V
Tensione min di scarica	3,00 V
Energia specifica (capacità)	200-260 Wh/kg; Prevedibili 300 Wh/kg
Carica (C rate)	0,7C, carica a 4,20 V (la maggior parte delle celle), carica rapida possibile con alcune celle
Tempo di carica tipico	3 ore
Scarica (C rate)	1C tipico; interruzione 3,00V; un'elevata velocità di scarica riduce la durata della batteria
Cicli vita	500 (relativo a profondità di scarico, temperatura)
Fuga termica	150°C (302°F) tipici, la carica alta favorisce l'instabilità termica
Applicazioni tipiche	Dispositivi medici industriali, powertrain elettrici (Tesla)

8. TITANATO DI LITIO (Li_2TiO_3) — LTO

Le batterie con anodi al titanato di litio sono note fin dagli anni '80. Il litio-titanato sostituisce la grafite nell'anodo di una tipica batteria agli ioni di litio e il materiale forma una struttura a matrice. Il catodo può essere ossido di litio manganese o NMC. Il litio-titanato ha una tensione nominale della cella di 2,40 V, può essere caricato rapidamente e fornisce un'elevata corrente di scarica di 10C, 10 volte la capacità nominale. Si dice che il conteggio dei cicli sia superiore a quello di un normale ioni di litio. Il li-titanato è sicuro, ha eccellenti caratteristiche di scarica a bassa temperatura e ottiene una capacità dell'80 per cento a -30°C . Il LTO (comunemente $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$) presenta vantaggi rispetto al convenzionale Li-ion miscelato con cobalto con anodo di grafite ottenendo proprietà di deformazione zero, nessuna formazione di strati di litio sull'anodo durante la ricarica rapida e la ricarica a bassa temperatura. Anche la stabilità termica alle alte temperature è migliore rispetto ad altri sistemi agli ioni di litio; tuttavia, la batteria è costosa. Con soli 65 Wh/kg, l'energia specifica è bassa, rivaleggiando con quella del NiCd. Il li-titanato si carica a 2,80 V/cella e la fine della scarica è 1,80 V/cella.

Il grafico esagonale (Figura 8) riassume le principali caratteristiche della tecnologia LTO in termini di:

- energia specifica
- potenza specifica
- sicurezza
- prestazioni a temperature calde e fredde
- durata
- costo

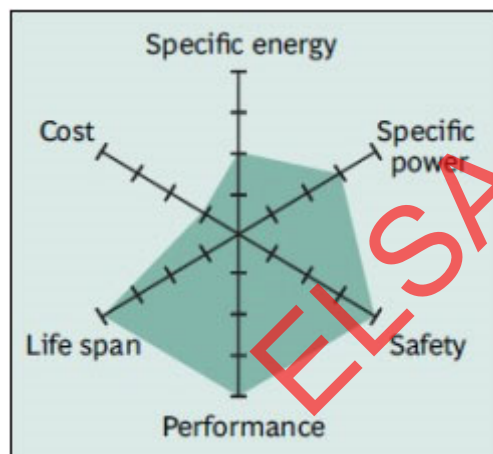


Figura 8: Istantanea di Li-titanato.

Il li-titanato eccelle in sicurezza, prestazioni a basse temperature e durata. Si stanno compiendo sforzi per migliorare l'energia specifica e ridurre i costi.

Fonte: Boston Consulting Group

Titanato di litio: il catodo può essere ossido di litio manganese o NMC; Anodo Li_2TiO_3 (titanato)
Forma abbreviata: LTO o Li-titanato Disponibile in commercio dal 2008 circa.

Tensione nominale	2,40 V
Tensione max di carica	1,8 V
Tensione min di scarica	2,85 V
Energia specifica (capacità)	50–80 Wh/kg
Carica (C rate)	1C tipico; 5C massimo, carica a 2,85V
Tempo di carica tipico	3 ore
Scarica (C rate)	10C possibile, 30C 5s impulso; Taglio 1,80V su LCO/LTO
Cicli vita	3.000–7.000
Fuga termica	180°C (356°F) tipici
Applicazioni tipiche	UPS, powertrain elettrici, illuminazione stradale a energia solare

9. COMPARATIVA GENERALE

Il grafico 1 riportato di seguito confronta l'energia specifica dei sistemi a base di piombo, nichel e litio. Sebbene il Li-alluminio (NCA) sia il chiaro vincitore in termini di densità di energia rispetto ad altri sistemi, non si può dire lo stesso per gli altri parametri considerati fino a questo punto. In termini di potenza specifica e stabilità termica, il Li-manganese (LMO) e il Li-fosfato (LFP) sono superiori. Il litio-titanato (LTO) può avere una bassa capacità, ma questa chimica sopravvive alla maggior parte delle altre batterie in termini di durata e ha anche le migliori prestazioni a basse temperature, oltre a eccellenti doti di ricarica rapida. Considerando sistemi di propulsione elettrica, è inoltre utile ricordare che la sicurezza e la durata del ciclo possono giocare un ruolo prevalente nella scelta rispetto ad altri parametri.

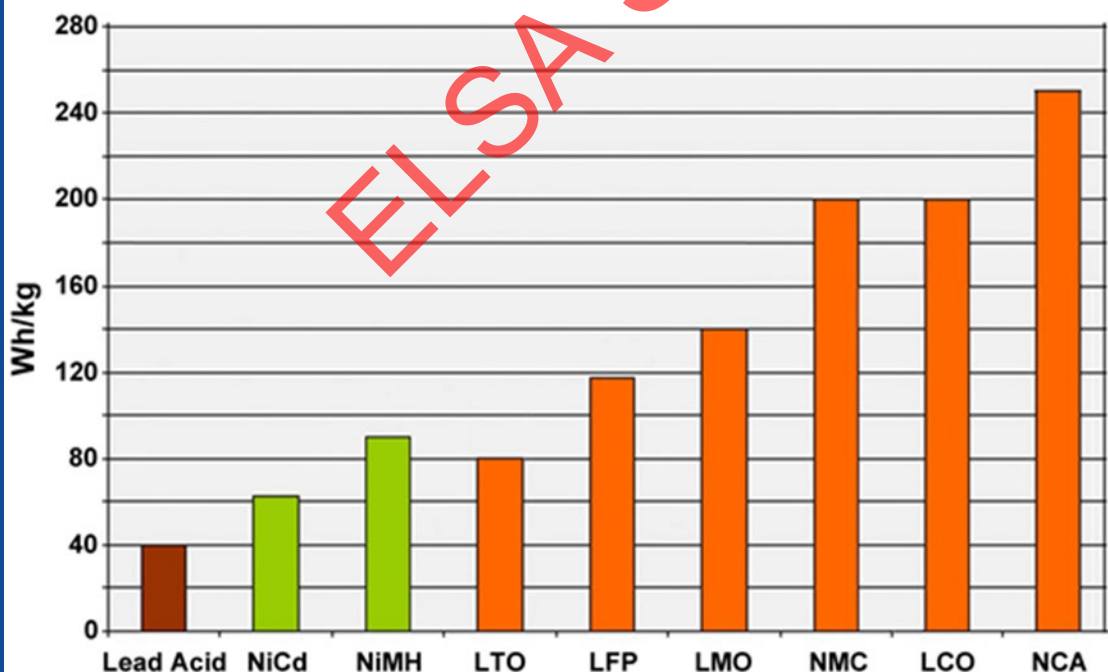


Grafico 1: Energia specifica tipica delle batterie a base di piombo, nichel e litio.

NCA gode della massima energia specifica; tuttavia manganese e fosfato sono superiori in termini di potenza specifica e stabilità termica. Il li-titanato ha la migliore durata.

Fonte: Cadex

10. COMPARATIVA LFP \ NMC

Considerando le due tecnologie che oggi sono più diffuse, in generale, nell'ambito di applicazioni di trazione e propulsione elettrica, oltre che di accumulo stazionario, vediamo di seguito la comparativa diretta:

LiFePO4	NMC
PRO - Eccellente Durata, facilmente superiori ai 4000 Cicli - Altissimi livelli di sicurezza intrinseca - Elevata Potenza Specifica - Densità energetica sensibilmente migliorata grazie all'adozione in ambito Automotive CONTRO - Densità energetica inferiore rispetto a NMC - Tensione nominale di cella 3,2Volt	PRO - Densità energetica di riferimento - Tensione nominale di cella 3,7Volt - Ampia disponibilità di celle di diversa costruzione e formato (prismatica, cilindrica, pouch) CONTRO - Presenza di materiali price sensitive (Cobalto) - Temperatura di Thermal Runaway inferiore rispetto a LFP - Sensibilità alla temperatura - Richiede gestione oculata dello storage per ragioni di sicurezza e di funzionalità nel tempo

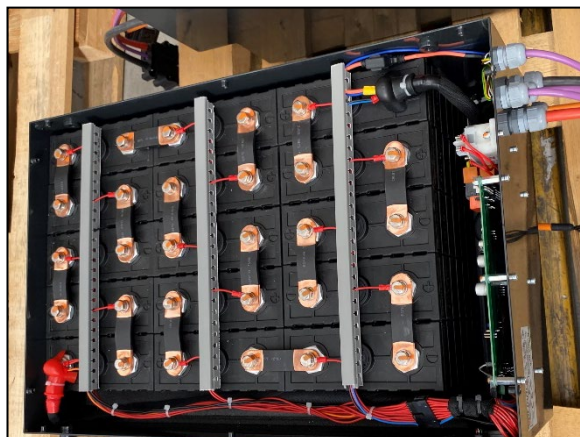
Per ulteriori informazioni si rimanda alla presentazione dedicata in merito.

La chimica LiFePO4 sviluppata solitamente all'interno di celle prismatiche, con involucro in ABS plastico, rispetto alle celle pouch risultano più ingombranti ed i terminali di potenza insieme alla valvola di rilascio gas presenti in testa, implicano inequivocabilmente il montaggio in orizzontale.

Oltre alla robustezza dell'involucro, molto apprezzato negli ambienti heavy duty, la possibilità di eseguire manovre di manutenzione/sostituzione della cella in maniera rapida plug & play grazie ai terminali a vite, rende questa chimica la scelta migliore nelle applicazioni industriali.

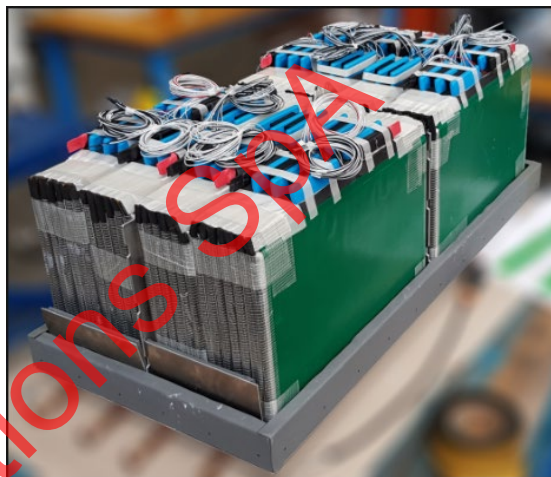
Queste elementi inoltre, vengono sviluppati con capacità energetiche molto elevate (100Ah – 200Ah – 300Ah – 400Ah), grazie a questo per ottenere grandi quantità di energia non è necessario collegare molteplici elementi in parallelo.

La conformazione della cella garantisce standard di sicurezza elevati ed una semplice e rapida sostituzione degli elementi in caso di malfunzionamenti.



La chimica NMC trova solitamente il suo alloggiamento all'interno di celle pouch e cilindriche, questi formati oltre ad essere molto compatti permettono il montaggio della cella in diverse posizioni. Di contro le celle pouch oltre ad avere un involucro molto delicato, risultano estremamente ardue ed instabili in fase di smontaggio/sostituzione per eventuali manutenzioni straordinarie.

Nel caso delle celle cilindriche (18650 – 34700) invece, i singoli elementi non godono di grandi capacità energetiche, pertanto risulta necessario effettuare molteplici collegamenti in parallelo tra le singole celle per ottenere la capacità desiderata. Questo rappresenta uno svantaggio in fase di controllo e monitoraggio da parte dell'elettronica dedicata BMS, oltre alla necessità di sviluppare complessi sistemi di raffreddamento degli elementi compatibili solo con i volumi del mercato automotive.



ELSA Solutions

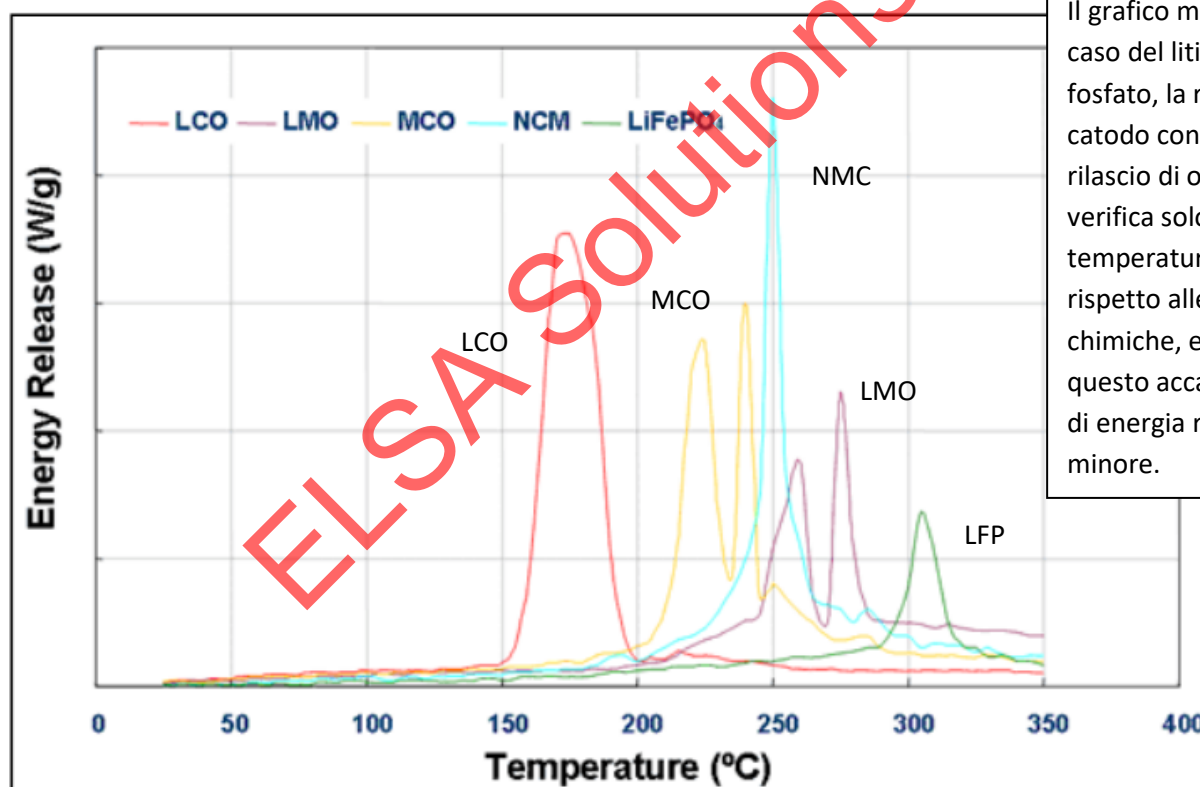
11. THERMAL RUNAWAY

Con il termine Thermal Runaway si intende un evento di fuga termica, ovvero di instabilità termica che porta a condizioni irreversibili. Le cause del Thermal Runaway possono essere riconducibili alla formazione di dendriti nella membrana SEI con conseguente corto circuito tra anodo e catodo localizzato internamente alla cella al litio. Questa condizione è estremamente difficile da rilevare in una fase iniziale, essendo presente potenzialmente a livello micro, ed estendosi in step successivi per aumento della temperatura interna della cella.

Tale aumento di temperatura può causare la fuoriuscita di gas e anche l'evaporazione dell'elettrolita, da cui la necessità per tutte le celle al litio di essere dotate di valvola di sfiato "OVERPRESSURE RELIEF".

Se non si interviene precocemente, disconnettendo la cella dal carico e da eventuali sorgenti di ricarica (caricabatterie) la situazione degenera velocemente fino ad avviare il processo irreversibile di Thermal Runaway. Una volta che questo processo si è avviato, non c'è modo di fermarlo, ma si può semplicemente valutare strategie per eseguire lo scarico dei gas (EXHAUST SYSTEMS) ed evitare che si creino sovrappressioni interne, oltre ad attivare sistemi di soppressione incendi.

I materiali utilizzati nelle celle di tipo LFP fanno sì che la temperatura di innesco del Thermal Runaway sia sensibilmente superiore a quella di altre tecnologie.

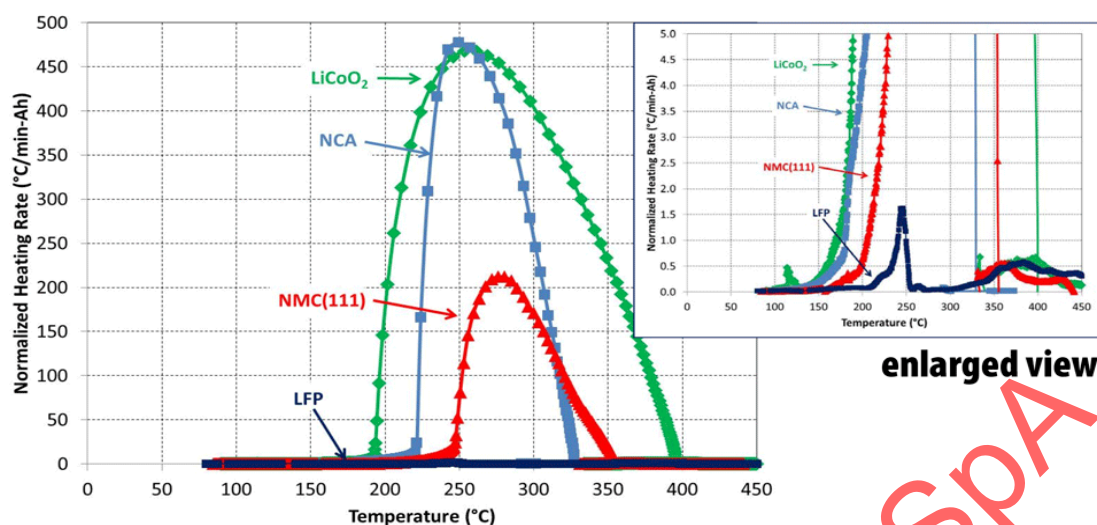


Il grafico mostra che nel caso del litio ferro fosfato, la rottura del catodo con seguente rilascio di ossigeno si verifica solo a temperature più elevate rispetto alle altre chimiche, e quando questo accade, il rilascio di energia risulta molto minore.

Sorgente ENEA, Ente Nazionale Energia Atomica, "Batterie Litio-ione: sulla catena degli eventi termici che può condurre a esplosione ed incendio"

L'instabilità termica è principalmente causata dalla sollecitazione delle batterie in condizioni specifiche, come il sovraccarico in condizioni climatiche avverse. Tuttavia, non tutti i tipi di tecnologia agli ioni di litio, a causa della loro composizione chimica, hanno la stessa sensibilità a questo fenomeno.

Accelerating rate calorimetry (ARC) of 18650 cells with different cathode materials



Si nota che l'accelerazione calorimetrica nel caso di LFP è estremamente lenta, questo rappresenta un importante sinonimo di sicurezza e stabilità termica.

Durante la fase di Thermal Runaway, la chimica NMC genera in questa fase un'energia termica con un aumento di circa 200°C al minuto. L'energia emessa provoca la combustione interna dei materiali ed il conseguente incendio della cella.

La chimica **LiFePo₄** è leggermente soggetta a fenomeni di instabilità termica, con aumento di temperatura di appena 1,5°C al minuto. Con rilasci di energia termica così bassi, l'instabilità termica per questa tecnologia è intrinsecamente rarissimo nel normale funzionamento e molto difficile da innescare artificialmente.

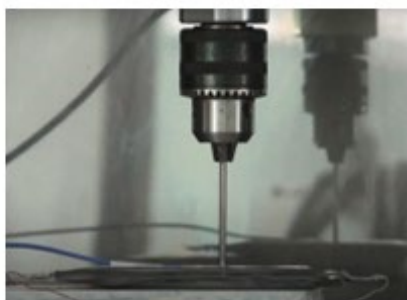


Nella figura in alto si evidenziano le differenze in caso di Thermal Runaway provocato da sovraccarico nelle due diverse chimiche.

Nelle applicazioni industriali e heavy duty è noto che le macchine operatrici ed i loro componenti, così come le batterie, possono essere fortemente stressate da fattori esterni quali vibrazioni, urti ed incidenti. Come l'instabilità termica, le celle agli ioni di litio hanno un diverso livello di sicurezza a seconda degli shock o dei trattamenti meccanici a cui possono subire durante la loro vita. Il **Nail Penetration Test** è il modo più affidabile per valutare la sicurezza di una cella.

Di seguito mettiamo a confronto alcuni esempi delle chimiche NMC e LiFePO₄ nelle varie fasi del test di perforazione.

Li-NMC



LiFePO₄



Bibliografia

1. Battery University, <https://batteryuniversity.com> "Understanding Lithium Ion" [Clicca qui](#)
2. Battery University, <https://batteryuniversity.com> "BU-205: Types of Lithium-ion" [Clicca qui](#)
3. Handbook of Batteries, 3rd Edition, Linden Reddy, McGraw Hill
4. MDPI "A Thermal Runaway Simulation on a Lithium Titanate Battery and the Battery Module" [Clicca qui](#)
5. Enea <https://www.enea.it/it> "Batterie Litio-ione: sulla catena degli eventi termici che può condurre a esplosione ed incendio" [Clicca qui](#)
6. Power Tech Systems www.powertechsystems.eu "Safety of Lithium-Ion batteries" [Clicca qui](#)

ELSA Solutions SpA