



## Ricerca di Sistema elettrico

Applicazione di metodologie standardizzate di analisi di rischio a sistemi di accumulo elettrochimico al fine di identificare le principali condizioni di pericolo, e definizione della procedura di applicazione a sistemi di accumulo realizzati con tecnologie litio-ione

Roberto Bubbico, Viviana Greco, Carla Menale

APPLICAZIONE DI METODOLOGIE STANDARDIZZATE DI ANALISI DI RISCHIO A SISTEMI DI ACCUMULO ELETTOCHIMICO AL FINE DI IDENTIFICARE LE PRINCIPALI CONDIZIONI DI PERICOLO, E DEFINIZIONE DELLA PROCEDURA DI APPLICAZIONE A SISTEMI DI ACCUMULO REALIZZATI CON TECNOLOGIE LITIO-IONE

Roberto Bubbico, Viviana Greco, Carla Menale (“Sapienza” Università di Roma)

Settembre 2016

#### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Definizione di procedure di prova per analisi di sicurezza di sistemi di accumulo elettrochimico

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Applicazione di metodologie standardizzate di analisi di rischio a sistemi di accumulo elettrochimico e la definizione della procedura di applicazione a sistemi di accumulo realizzati con tecnologie Litio-ione”*

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

Responsabile scientifico Università di Roma: Roberto Bubbico

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
2.1 ANALISI DI RISCHIO .....	5
2.1.1 <i>Definizioni preliminari</i> .....	6
2.1.2 <i>Valutazione del rischio</i> .....	6
2.2 TECNICHE DI IDENTIFICAZIONE DEGLI INCIDENTI O DEGLI SCENARI DI PERICOLO .....	8
2.2.1 <i>Checklist analysis</i> .....	11
2.2.2 <i>What-if analysis</i> .....	11
2.2.3 <i>What-if/check-list analysis</i> .....	13
2.2.4 <i>Hazard and Operability analysis (HAZOP)</i> .....	13
2.2.5 <i>Failure Modes and Effects Analysis (FMEA)</i> .....	15
2.2.6 <i>Analisi dell'albero dei guasti (Fault Tree Analysis, FTA)</i> .....	17
2.2.7 <i>Analisi dell'albero degli eventi (Event Tree Analysis, ETA)</i> .....	20
2.2.8 <i>Cause-consequence Analysis, (CCA)</i> .....	22
2.3 CRITERI DI SCELTA DI UNA TECNICA DI IDENTIFICAZIONE DEGLI INCIDENTI.....	22
2.4 SISTEMI DI ACCUMULO (SA) AGLI IONI DI LITIO.....	24
2.4.1 <i>Caratteristiche generali</i> .....	24
2.4.2 <i>Scenari di guasto</i> .....	30
2.5 DEFINIZIONE DI UNA PROCEDURA PER LA IDENTIFICAZIONE DEGLI SCENARI INCIDENTALI ASSOCIATI AD UN SISTEMA DI ACCUMULO DI RIFERIMENTO .....	36
2.5.1 <i>Descrizione del Sistema di Accumulo di riferimento</i> .....	41
2.5.2 <i>Applicazione della procedura al Sistema di Accumulo di riferimento</i> .....	45
3 CONCLUSIONI.....	51
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	52
5 APPENDICE: CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO .....	53

## Sommario

L'attività di ricerca descritta nel presente documento era finalizzata alla definizione di una procedura operativa per la identificazione degli scenari di pericolo associati all'impiego di sistemi di accumulo elettrochimico di energia per impianti fissi. In particolare si mirava, più che allo sviluppo di nuove tecniche, all'adattamento delle tecniche standardizzate di analisi di rischio già disponibili nella letteratura tecnico-scientifica, ad un sistema di accumulo campione. Nonostante la relativa "maturità" di tali impianti tecnologici infatti, la necessità dello sviluppo di una metodologia più integrale deriva dal continuo accadimento di incidenti rilevanti associati all'utilizzo di tali sistemi anche in tempi recentissimi.

A tale scopo è stata svolta innanzitutto un'analisi critica delle principali e più comuni tecniche di identificazione degli incidenti, evidenziandone vantaggi, svantaggi, tipo e quantità di informazioni richieste per la loro effettiva applicazione, possibilità di estendere l'analisi a diversi stadi/fasi del ciclo di vita del sistema da analizzare, tempi richiesti e così via. Successivamente sono state caratterizzate le principali tipologie di sistemi di accumulo elettrochimico, con particolare riferimento ai sistemi a litio-ione, identificando le principali problematiche generate da guasti, difetti o malfunzionamenti del sistema. Queste informazioni sono state poi utilizzate per individuare, mediante criteri di scelta che hanno preso in considerazione tutti gli aspetti del sistema integrato in cui si colloca il sistema di accumulo, le tecniche più idonee alla identificazione degli scenari di pericolo caratteristici dell'impiego delle celle elettrochimiche.

Lo studio ha dimostrato che la tecnica che presenta, allo stato attuale, il miglior compromesso nel caso di analisi di rischio della cella/modulo/sistema d'accumulo è l'analisi FMEA; questa tecnica necessita in ogni caso di un livello di adattamento a seconda dello specifico sistema adottato, e del contesto esterno nel quale questo si inserisce (tipo e caratteristiche dell'impianto di utilizzo). Allo stesso tempo si è rilevato come l'applicazione ottimale di una metodologia di identificazione degli scenari di pericolo all'intero sistema (batterie/impianto di utilizzo) e alle diverse fasi del ciclo di vita del sistema di accumulo, richieda, più che l'uso di una singola tecnica, l'utilizzo contemporaneo di più tecniche di identificazione, correlate ed integrate tra loro, in maniera, ad esempio, che i dati di output dell'una funzionino come dati di input dell'altra.

E' stata, così, definita una procedura generale di analisi di rischio applicata ad un SA di riferimento, che possa essere adattata di volta in volta al particolare sistema di interesse. Sebbene la procedura generale richieda necessariamente un adattamento allo specifico sistema da investigare, si ritiene che il suo sviluppo rappresenti un valido strumento per migliorare i criteri di sicurezza, e quindi ridurre il livello di rischio, dei sistemi di accumulo elettrochimico.

## 1 Introduzione

Nel presente documento sono descritte le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Applicazione di metodologie standardizzate di analisi di rischio a sistemi di accumulo elettrochimico e la definizione della procedura di applicazione a sistemi di accumulo realizzati con tecnologie Litio-ione"*, tra ENEA e il dipartimento DICMA di "Sapienza" Università di Roma, nell'ambito del Progetto C.5 "Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico".

Nonostante una sempre più estesa gamma di applicazioni di tali sistemi, da piccoli componenti elettronici a più grandi sistemi di potenza, diverse condizioni di pericolo continuano ad essere associate a questi sistemi, che a volte danno luogo ad incidenti di entità più o meno grave, come riportato di recente sia da rapporti scientifici che da resoconti di cronaca.

La finalità del progetto era quindi quella di definire una procedura operativa per l'applicazione di tecniche standardizzate di analisi di rischio a sistemi di accumulo di energia basati su tecnologie Litio-ione, ai fini della identificazione degli incidenti connessi al loro impiego.

A tale scopo sono state analizzate criticamente le maggiori tecniche di identificazione degli incidenti disponibili nella letteratura tecnica e scientifica, evidenziandone vantaggi, svantaggi e prerequisiti per la loro applicazione. Quindi sono state caratterizzate le principali tipologie di sistemi di accumulo elettrochimico, con particolare riferimento ai sistemi agli ioni di Litio, ed infine è stata definita ed applicata ad un SA di riferimento una procedura generale di analisi di rischio, che possa essere adattata di volta in volta al particolare sistema di interesse. Sebbene la procedura generale richieda necessariamente un ulteriore adattamento allo specifico sistema da investigare, si ritiene tuttavia che la sua definizione rappresenti una valida base che potrebbe consentire di implementare queste metodologie, fondamentali ai fini di un maggiore livello di sicurezza dei sistemi di potenza, in maniera più strutturata e ad un numero maggiore di sistemi.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 *Analisi di rischio*

La valutazione del rischio ebbe inizio quando uno sconosciuto Homo Sapiens raccolse qualcosa, la mangiò, si ammalò e morì. "Non mangiarlo!" deve essere stato l'allarme che si diffuse tra i simili intorno a lui. Così nacque l'analisi di rischio.

La storia è piena di note scientifiche che riportano aspetti relativi alla valutazione del rischio. Gli Asipu nel 3200 a.C occuparono il bacino del Tigri e dell'Eufrate mettendo a disposizione una guida relativa alle iniziative rischiose. Ippocrate (460-377 a.C), diversi secoli dopo, studiò la tossicità del piombo. Socrate (469-399 a.C) sperimentò il rischio della cicuta, e Aristotele (384-322 a.C) scoprì che i fumi del carbone potevano essere tossici.

A prescindere da questi richiami storici, l'analisi di rischio come la intendiamo noi, è nata inizialmente nel campo dell'industria aerospaziale e nucleare, e questa specifica applicazione ancora oggi viene spesso indicata con il nome originario di Probabilistic Risk Analysis. Tuttavia la sua importanza è stata presto riconosciuta in tutti gli altri settori industriali e non, tanto che oggi è ormai ben radicata nella maggior parte dei settori e delle attività, sia private che pubbliche, in tutto il mondo e molte nazioni hanno iniziato ad utilizzare ampiamente l'analisi di rischio anche all'interno delle loro normative [1].

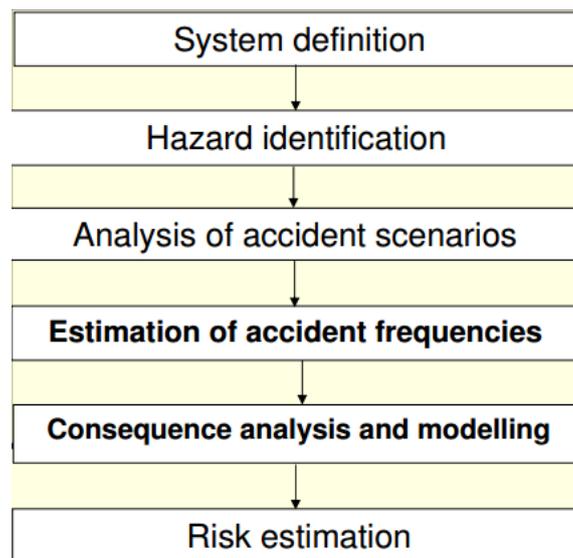
### 2.1.1 Definizioni preliminari

Prima di parlare di analisi del rischio definiamo:

- Pericolo: è una qualunque condizione di un sistema, dovuta a proprietà o qualità intrinseche delle sostanze in esso contenute, o derivante dalle condizioni di funzionamento degli attrezzi, macchine, dispositivi, ecc., potenzialmente in grado di causare danni ad un determinato target di riferimento (ambiente, popolazione o altro).
- Danno (D): è l'entità della conseguenza negativa a seguito del verificarsi di un evento incidentale. La sua valutazione può essere fatta tramite funzioni matematiche (Probit) oppure in termini qualitativi tramite parere di esperti; può essere espressa in termini di giorni di infortunio, di costo economico, di vite perdute...
- Probabilità (P): può essere espressa sia in termini classici che in termini frequentistici. Secondo la teoria classica indicando con  $n$  il numero di casi favorevoli al manifestarsi dell'evento  $E$ , e con  $N$  il numero di casi (egualmente) possibili, la probabilità dell'evento  $E$  è data dal seguente rapporto  $P(E)=n/N$ . In termini frequentistici, invece, ci si basa sul concetto di frequenza relativa ovvero ripetendo in un esperimento  $N$  volte una prova, se l'evento  $E$  in osservazione si presenta  $n$  volte, il rapporto  $n/N$  si definisce frequenza relativa di successo. Allora la probabilità  $P(E)$  dell'evento ripetibile  $E$  è il limite a cui tende la frequenza relativa, al divergere del numero di prove:  $P(E)=\lim(n/N)$  per  $n \rightarrow \infty$ .
- Rischio (R): Dal punto di vista matematico il rischio viene spesso definito come il prodotto, ma più generalmente da una qualunque combinazione, dei due parametri precedenti, ovvero della frequenza ( $F$ ) di accadimento dell'evento indesiderato (incidente), espressa in eventi/anno, e del danno ( $D$ ) associato all'incidente stesso (misurato del numero di persone coinvolte, entità dei costi legati all'incidente, e così via). Viene spesso sinteticamente espresso come  $R=P*D$ , ma diverse modalità di rappresentazione del rischio possono essere utilizzate. Il rischio consente quindi di pesare i danni che possono derivare dagli incidenti, con la frequenza di accadimento di questi ultimi; questo comporta che eventi molto dannosi ma caratterizzati da una frequenza di accadimento trascurabile possano presentare un rischio decisamente inferiore rispetto ad eventi a danno limitato ma di accadimento frequente.

### 2.1.2 Valutazione del rischio

L'analisi di rischio consente di caratterizzare, qualitativamente o quantitativamente, il livello di rischio associato ad un determinato sistema (impianto, macchina, attività umana, ecc.), evidenziando eventuali carenze nella progettazione, nel funzionamento, nelle procedure, che potrebbero portare a scenari di danno quali, nell'industria chimica, il rilascio di sostanze pericolose, incendi o esplosioni. Da qui nasce l'importanza di applicare l'analisi di rischio durante tutta la vita operativa di un processo, cioè sin dai primi stadi di ricerca e sviluppo dello stesso. Questi studi, inoltre, forniscono informazioni utili in merito al miglioramento della sicurezza e della gestione del rischio connesso con le operazioni. La *valutazione* del rischio poi, è il confronto tra i risultati derivanti dall'applicazione dell'analisi di rischio con criteri di accettabilità del rischio eventualmente disponibili (Figura 1).



**Figura 1 Schema per una valutazione qualitativa e quantitativa del rischio [2].**

Come già detto sopra, l'importanza dell'analisi di rischio è stata ormai riconosciuta anche a livello normativo, per cui la valutazione dei rischi e degli effetti degli incidenti è prevista da diverse norme a livello sia internazionale che nazionale. Tra queste, quella certamente più importante e innovativa in ambito industriale, è la cosiddetta Direttiva Seveso, la quale, nelle sue diverse formulazioni, tende a prevenire gli incidenti rilevanti connessi con l'utilizzo di sostanze pericolose e a limitarne le conseguenze per le persone e l'ambiente. In tale Direttiva vengono definiti diversi adempimenti per la sicurezza delle attività che per loro natura utilizzano elevati quantitativi di sostanze pericolose, quali la redazione di piani di emergenza, disposizioni sulle ispezioni e sull'informazione al pubblico. Nel corso degli anni e con il verificarsi di ulteriori catastrofici incidenti (Tolosa 2001) la Direttiva ha subito aggiornamenti che hanno riguardato sia la tipologia delle sostanze elencate negli allegati, che i limiti per cui si rientra nell'ambito di applicazione della Direttiva stessa.

In letteratura esistono diversi metodi finalizzati all'applicazione dell'analisi del rischio, e in particolare si possono evidenziare due tipologie principali:

- Metodo induttivo: si ipotizza il guasto del componente procedendo poi ad un'analisi volta ad identificare le conseguenze che tale guasto potrebbe causare;
- Metodo deduttivo: si ipotizza l'evento finale per risalire agli eventi che potrebbero causarlo.

Volendo "classificare" i metodi di analisi del rischio in un altro modo questi si possono distinguere in:

- Metodi quantitativi: si basano sull'analisi quantitativa del rischio  $R = f(P, D)$ , in cui la funzione  $f$  può assumere una forma comunque complessa, che tenga conto della maggior parte dei parametri che influenzano l'evoluzione dello scenario di pericolo, quali il fattore umano, i materiali, le macchine, il processo e l'ambiente.

Vengono considerati, oltre alla probabilità di accadimento e alla gravità del danno, anche altri fattori quali: la modalità e la durata dell'esposizione, l'efficienza dei sistemi di intervento di prevenzione e protezione (possibilità di evitare o limitare il danno), l'efficacia delle azioni di emergenza.

Tale tipologia di analisi viene effettuata quando si vuole valutare il rischio in modo molto dettagliato e analitico, lasciando poco spazio alla soggettività del valutatore; quando i dati storici non consentono una valutazione rapida basata sull'esperienza dell'analista, o quando il sistema è troppo complesso per una analisi di tipo rapido/qualitativo.

- Metodi qualitativi: tali modelli non utilizzano espressioni matematiche del tipo  $R = f(P, D)$  per valutare i diversi rischi, ma tendono a verificare la conformità alle norme vigenti (leggi, decreti o norme di buona tecnica). Il punto di arrivo è una fotografia della attività che si sta valutando.

- Metodi semi-quantitativi (o semi-qualitativi): si basano su un'analisi quantitativa, in cui il rischio è  $R = f(P, D)$ , ma con approccio variamente semplificato a seconda della metodologia impiegata. I dati a disposizione sono quelli rilevati al momento dell'indagine ed i parametri di confronto sono quelli che prescrivono le norme tecniche, dipendenti sempre dalla probabilità di accadimento e del danno conseguente.
- Metodi multi-criterio: consentono di prendere in considerazione contemporaneamente fattori di diversa natura, attraverso la formulazione del problema decisionale in una struttura gerarchica. Essi senza perdere di rigore quantitativo e senza ridurre i fattori di analisi coinvolti, mantengono una visione sintetica della percezione del rischio. Un approccio di questo tipo appare in grado di fornire una metodologia flessibile e di facile comprensione con cui analizzare i pericoli e le loro cause e definire conseguentemente delle azioni correttive congruenti.

I vari metodi di valutazione dei rischi si differenziano per scopo, completezza ed utilizzo ma tutti presentano la stessa sequenza di passi logici articolandosi in tre passi principali:

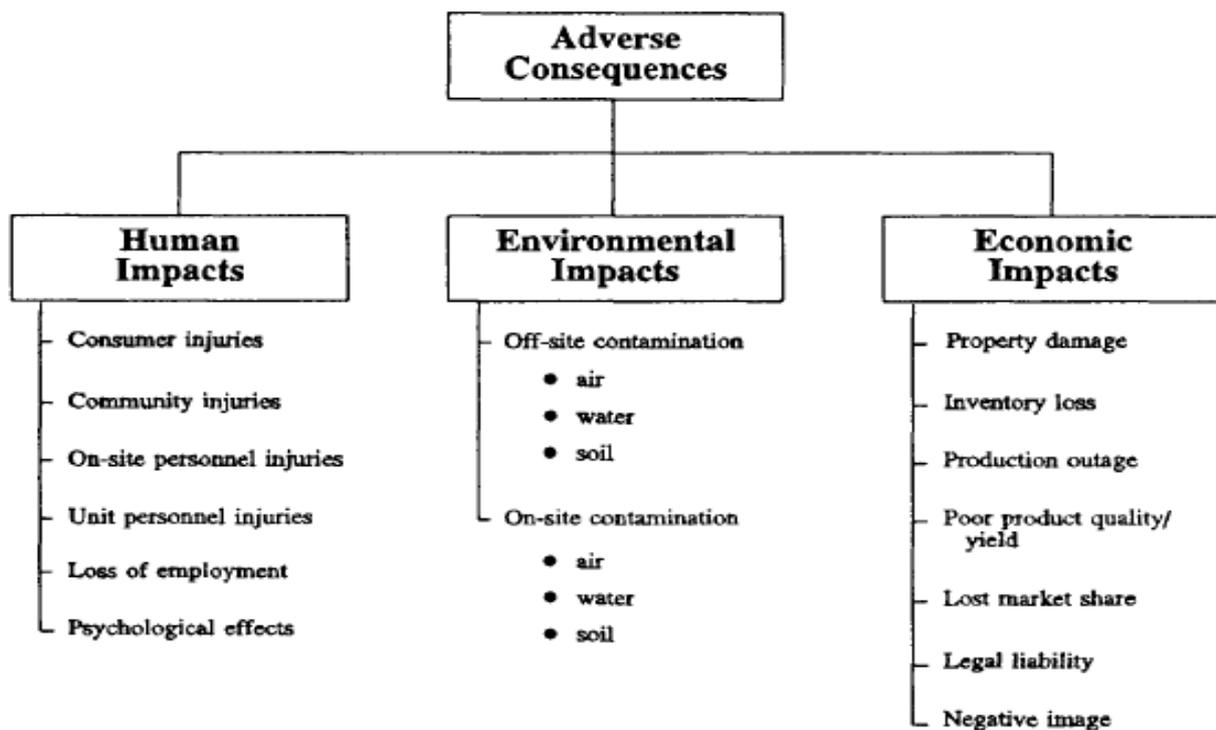
- Identificazione dei pericoli: si individuano in modo sistematico tutti gli scenari di pericolo, legati all'attività in esame ed i fattori di rischio connessi (in questa fase si usano prevalentemente check-list, dati storici sugli incidenti, casi simili ecc.).
- Valutazione del rischio: si stima il rischio per ogni pericolo individuato; questa fase comprende anche il giudizio sul grado di accettabilità del rischio stesso.
- Definizione delle priorità degli interventi correttivi: i pericoli vengono ordinati per valori di rischio decrescenti e per tutti i casi in cui tale livello risulta inaccettabile si individuano azioni correttive adeguate.

Nell'ambito della metodologia complessiva di analisi del rischio, un ruolo fondamentale è svolto dalla fase di identificazione degli incidenti e successiva valutazione e riduzione del rischio data l'importanza dell'operazione: è, quindi, stato messo a punto un ampio spettro di metodologie, ognuna con proprie caratteristiche a seconda del campo di applicazione, del grado di dettaglio dell'analisi del sistema, della sua complessità e così via. Ne consegue che, allo stato attuale, le metodologie riescono a coprire la stragrande maggioranza delle possibili attività da analizzare, ma, viceversa, non tutte le metodologie sono indicate per ogni attività, per cui il primo problema che si trova ad affrontare chi voglia intraprendere uno studio di questo tipo, è la individuazione della metodologia più adatta allo specifico problema/sistema di interesse. La difficoltà della scelta è su più livelli, in quanto, come già detto, alcune metodologie possono essere non del tutto idonee, se non proprio impossibili da impiegare, per determinate applicazioni; dall'altro lato, l'impiego di una determinata tecnica per uno specifico problema può risultare molto più laboriosa, in termini di tempo di esecuzione, e molto meno efficace, in termini di risultati, di altre tecniche, con conseguente inutile spreco di risorse contro risultati limitati e/o inadeguati.

Nel seguito verranno analizzati alcuni tra i principali metodi di identificazione degli incidenti, mettendo in evidenza gli aspetti che possono essere di interesse per l'applicazione ai sistemi di accumulo elettrochimico di energia.

## 2.2 *Tecniche di identificazione degli incidenti o degli scenari di pericolo*

Come già evidenziato sopra, esistono diverse tecniche per la identificazione degli scenari di pericolo, ciascuna con le sue proprie caratteristiche, che devono essere attentamente valutate prima di selezionare quella da utilizzare per l'applicazione in esame. Tuttavia, prima ancora di considerare questo aspetto, il passaggio principale è quello di definire chiaramente lo scopo e il target di riferimento dello studio intrapreso. Nella Figura 2 seguente è rappresentata una classificazione tradizionale [3] dei possibili bersagli e delle conseguenze di riferimento.



**Figura 2** Classificazione dei possibili bersagli di riferimento per la individuazione degli scenari di pericolo.

E' evidente che tale operazione preliminare è fondamentale per la individuazione degli scenari di pericolo ricercati. Una volta definite le conseguenze d'interesse, i rischi possono essere identificati basandosi sulle proprietà dei materiali del processo, sulle condizioni del processo e su ogni loro possibile combinazione. Come ulteriore monito a corollario di questa presentazione è opportuno evidenziare che, nonostante i notevoli e tanti vantaggi portati dall'adozione di una tecnica di identificazione degli incidenti, anche ben fatta, la sua applicazione non può garantire l'assenza di eventi non voluti, siano essi inclusi o meno nell'elenco prodotto dall'analisi. Resta il fatto che, anche con questa premessa, i vantaggi associati ad un lavoro investigativo di questo tipo, sinteticamente elencati qui sotto, sono tanti e di diversa natura:

- messa a punto di sistemi di prevenzione, protezione e mitigazione efficaci
- ridotto numero di incidenti durante la vita di un processo
- ridotte conseguenze a valle di incidenti effettivamente accaduti
- azioni di emergenza più efficaci
- operazioni più efficienti e produttive
- migliori relazioni con le autorità competenti.

Di seguito si riporta una lista, lungi dall'essere esaustiva, delle principali tecniche di identificazione degli incidenti:

- Safety Reviews
- Checklist Analysis
- Relative Ranking
- Preliminary Hazard Analysis (PHA)

- What-If Analysis
- What-If/Checklist Analysis
- Hazard and Operability Analysis (HAZOP)
- Failure Modes and Effects Analysis (FMEA)
- Event Tree Analysis
- Fault Tree Analysis
- Cause-Consequence Analysis
- Human Reliability Analysis
- Altre

In alcuni casi le tecniche si differenziano per dettagli di minor conto, ma in altri casi le differenze sono sostanziali e determinanti ai fini dell'applicazione richiesta. Allo scopo di una migliore illustrazione, queste tecniche vengono di solito raggruppate in classi di caratteristiche simili e, in particolare, si distinguono:

- tecniche generali (ad es. *Safety Review, Checklist Analysis, Relative Ranking, PHA, What-If Analysis*)
- metodi dettagliati (*What-If/Checklist Analysis, HAZOP Analysis, FMEA*)
- tecniche avanzate (*FTA, ETA, HRA, Cause-consequence analysis, ecc.*)

Le tecniche generali possono essere impiegate in qualunque fase del ciclo di vita di un sistema/impianto, congruamente con le informazioni a disposizione, non richiedono necessariamente dati troppo specifici relativi al sistema, non richiedono l'impiego da parte di personale specializzato (ma con esperienza sì), e presentano tempi di lavoro ragionevoli; di conseguenza vengono utilizzate tutte le volte in cui non è possibile ricorrere ad altre tecniche più sofisticate (ad es. perché non sono disponibili tutti i dati necessari, come nella fasi iniziali di progettazione) o per svolgere una analisi preliminari di sistemi complessi, dove sarebbe improponibile l'impiego "a tappeto" di tecniche più raffinate, in modo da individuare situazioni critiche o comunque da fare un'analisi più in dettaglio con una delle tecniche suddette. Comportano tempi di lavoro e costi relativamente contenuti.

I metodi più dettagliati, consentono di analizzare il sistema in maniera molto più specifica rispetto alla categoria precedente, ma, naturalmente, richiedono molte più informazioni sul sistema, e soprattutto molto più dettagliate: tipo di apparecchiature, condizioni di funzionamento (anche transitorie), materiali impiegati, possibili interazioni tra materiali, procedure operative, ecc. Possono quindi individuare un maggior numero di scenari di pericolo specifici per il sistema in esame, ma, specie per sistemi complessi, possono richiedere l'ausilio da parte di personale specializzato (operatori di impianto, manutentori e così via). Anche in questo caso situazioni di particolare interesse possono essere successivamente analizzate in maniera più dettagliata con uno dei metodi avanzati.

Le tecniche avanzate richiedono l'applicazione da parte di personale specializzato nella tecnica in questione ed esperto del sistema da analizzare, ovvero occorre ricorrere al supporto da parte di personale di impianto/processo, in quanto fanno uso di informazioni molto specifiche sui singoli componenti del sistema, sulle loro connessioni e sulle possibili interazioni tra essi, sia in condizioni normali di funzionamento che durante transitori o emergenze. E' evidente che la mole di lavoro da svolgere e il relativo tempo di esecuzione sono molto maggiori rispetto ai metodi precedenti e quindi la loro applicazione è solitamente riservata a sistemi semplici e di piccole dimensioni o a casi critici di particolare interesse, eventualmente individuati con una delle tecniche precedenti.

Di seguito si riporta soltanto una sintesi degli aspetti principali di alcune delle tecniche disponibili per valutarne preliminarmente la applicabilità ai sistemi elettrochimici di accumulo di energia; a seguire si

presenterà una proposta di procedura generale da applicare a tali sistemi, con particolare riferimento alle batterie agli ioni di Litio.

### 2.2.1 Checklist analysis

Il prodotto principale di una *checklist analysis* è un elenco di risposte ad una serie di domande standard sul processo e relative ai materiali, ai componenti, alle procedure, ecc. Per questo motivo è utilizzata più frequentemente per controllare la conformità tra il sistema ed eventuali standard disponibili (o imposti). Altra applicazione tipica è per far familiarizzare personale inesperto con un determinato processo/sistema. La lista di domande è tipicamente pre-esistente (appunto da standard riconosciuti, da liste già disponibili interne alla società di produzione/gestione ecc., o messa a punto dall'analista in base alla sua esperienza), e quindi è basata su dati storici di incidenti, situazioni di rischio, ecc., già accadute in passato. Essendo basata sull'esperienza pregressa dell'autore (e limitata a questa), i suoi più adatti campi di impiego sono:

- sistemi o impianti che comportano situazioni di rischio e incidenti già noti;
- processi ed operazioni con cui l'analista/compagnia ha già una significativa esperienza;
- fasi preliminari di sviluppo di nuovi processi, per identificare rischi che sono stati riconosciuti attraverso anni di operazioni di sistemi simili

Di seguito si riportano a titolo di esempio alcune possibili domande incluse in una tipica checklist, riferite sia a materiali, che ad apparecchiature o procedure.

- Le materie prime utilizzate sono conformi alle specifiche imposte?
- L'attrezzatura è stata ispezionata come previsto?
- I sistemi di sicurezza ed i dispositivi di blocco sono stati testati con la frequenza appropriata?
- Le procedure operative sono state aggiornate a seguito delle ultime modifiche sull'impianto?

Per rispondere a tali domande, la metodologia prevede eventualmente il sopralluogo dell'analista sul sito dell'impianto e la verifica dell'adeguatezza dei materiali/componenti/impianti a quanto previsto dalla lista di controllo. L'inconveniente principale di tale tecnica è che, essendo sostanzialmente basato sull'esperienza pregressa, non consente di individuare possibili nuove tipologie di malfunzionamenti e incidenti.

### 2.2.2 What-if analysis

La *What-if analysis* rientra sempre nella categoria delle tecniche generali e quindi può essere impiegata teoricamente per qualunque sistema in qualunque fase operativa (funzionamento, progettazione, ecc.). A differenza del metodo delle liste di controllo però, la *What-if analysis* si basa su un approccio creativo, in cui l'analista (o meglio il *team* di lavoro) cerca di prevedere il comportamento del sistema a seguito di ipotizzate variazioni delle condizioni di processo, delle caratteristiche del sistema, ecc., individuando così le risposte del sistema che possono scaturire in condizioni di pericolo o direttamente in incidenti. E' evidente che in questo modo la ricerca non è limitata dalle registrazioni storiche di eventi dannosi registrati ed effettivamente avvenuti in passato, ma in teoria è possibile prevedere tutte le situazioni di pericolo che si possono verificare durante il funzionamento del sistema in esame. Da questo punto di vista è fondamentale la capacità di immaginazione dell'analista, che, a sua volta, è strettamente correlata alla conoscenza accurata del sistema e delle sue modalità di funzionamento; in caso contrario i risultati saranno molto parziali. Senza entrare nei dettagli dello svolgimento dell'analisi, il risultato di una attività di questo tipo sarà una tabella, più o meno lunga a seconda del numero di situazioni analizzate, composta da (almeno) 3

colonne in cui si riportano:

1. *what-if*: le domande sulle possibili condizioni di funzionamento impreviste del sistema, di cui bisogna valutare le conseguenze. Tutte le domande saranno nella forma “cosa succede se...”) (*what-if* appunto);
2. *consequences*: la prevista risposta del sistema alla deviazione assunta, con particolare riferimento alle conseguenze negative;
3. *recommendations*: suggerimenti volti alla prevenzione e/o mitigazione delle conseguenze, da ottenere mediante modifiche progettuali, di lay-out, utilizzo di materiali diversi, e così via;
4. *safeguards*: la definizione delle soluzioni progettuali dovrebbe sempre tenere conto dei dispositivi di protezione e prevenzione già installati sul sistema in analisi. Se questi non sono ritenuti sufficienti, è opportuno identificare le soluzioni riportate nella colonna delle *recommendations*.

In altri casi i risultati dell’analisi vengono riportati in forma più narrativa, invece del formato tabellare.

Nella Tabella 1 si riporta un estratto relativo al risultato di un’analisi What-if su un impianto di processo.

L’analisi *What-if* si dimostra uno strumento molto potente per l’individuazione degli scenari di rischio, non solo limitati alla conduzione e al funzionamento di un impianto o sistema, ma estesa anche a tutte le attività “accessorie”, quali il trasporto dei materiali e delle apparecchiature, le fasi di manutenzione e controllo, le operazioni svolte da soggetti terzi e così via. Il prerequisito fondamentale però, all’ottenimento di risultati di qualità, è dato dall’esperienza dell’analista e dalla sua familiarità con le attività connesse all’impianto.

**Tabella 1 estratto dal risultato di una analisi What-if su un impianto di processo.**

Impianto	Produzione formaldeide			Unità	Evaporatore T1
Cosa succede se?	PERICOLO	CONSEGUENZE	SALVAGUARDIE	RACCOMANDAZIONI	NOTE
1. Aumenta il flusso del metanolo al lato tubi	1.1. La miscela aria-metanolo potrebbe entrare nel campo di infiammabilità con possibilità di esplosione	1.1.1. Lesioni al personale, fermo impianto	1.1.1.1. Flusso della pompa metanolo P1a o P1b controllato da PLC tramite misuratore di portata FT1 per il metanolo  1.1.1.2. Trasmettitore di temperatura TT15 collegato PLC per controllo variabili di processo  1.1.1.3. Disco di rottura D6	Mantenere la percentuale del metanolo nella miscela, di progetto al 6,8%, al 8% max tramite controllo delle portate di metanolo, aria, gas di coda.  Convogliare scarichi dischi di rottura in modo sicuro per il personale	
2. Diminuisce il flusso del metanolo al lato tubi	2.1. Nessuno	2.1.1. Arresto impianto	2.1.1.1. Come 1.1.1.1. e 1.1.1.2.		
3. Aumenta il flusso di aria dall’impianto paraformaldeide al lato tubi	3.1 come 1.1	3.1.1. Come 1.1.1.	3.1.1.1. Trasmettitore ed indicatore di flusso FT3 ed FI3  3.1.1.2. Misuratore di ossigeno CX1	Mantenere percentuale dell’ossigeno nella miscela, di progetto al 10,8%, al 12% max tramite controllo delle portate di metanolo, aria, gas di coda e misuratore ossigeno	

### 2.2.3 What-if/check-list analysis

La combinazione di entrambe le precedenti tecniche consente di sviluppare una metodologia che presenta tutti i vantaggi di ciascuna tecnica limitando invece le varie carenze: la capacità creativa del metodo *What-if* viene infatti supportata dall'esperienza pregressa introdotta dal metodo *Check-list* che permette di recuperare eventuali lacune lasciate dall'applicazione della sola *What-if*. Solitamente le liste di controllo utilizzate in questa metodologia sono meno dettagliate di quelle impiegate nella sola tecnica *Check-list*, in quanto, più che per analizzare nel dettaglio il sistema, servono per evidenziare possibili aspetti inizialmente ignorati e che vengono invece nuovamente analizzati con le domande sviluppate nella fase di *What-if*. Questa metodologia combinata si presta quindi preferenzialmente per applicazioni in cui i dati acquisiti con l'esperienza associata al sistema in studio non sono sufficienti a garantire l'analisi di tutti gli aspetti e le condizioni che potrebbero dare origine a pericoli e incidenti.

### 2.2.4 Hazard and Operability analysis (HAZOP)

E' una tecnica creativa simile alla *What-if analysis*, ma è strutturata in maniera tale da garantire lo svolgimento dell'analisi del sistema in maniera metodica e omogenea, senza, teoricamente, lasciare aree dell'impianto non analizzate, o studiate con un dettaglio minore di altre aree. La metodologia si focalizza sulle possibili deviazioni operative rispetto alle condizioni di funzionamento previste, che possono portare a situazioni di pericolo nei riguardi dei target di riferimento assunti. A differenza delle tecniche precedenti, le deviazioni operative non sono individuate arbitrariamente dall'analista in base alla sua esperienza o capacità di immaginazione, ma derivano dalla applicazione metodica di una serie di parole chiave a tutti i parametri caratteristici del processo. Sebbene non si sia arrivati ancora ad una standardizzazione completa di tali elementi, i parametri e le parole guida più comunemente adottate sono riportati nelle tabelle seguenti (Tabella 2, Tabella 3):

**Tabella 2 Parole guida comunemente utilizzate e loro significato**

Parola guida	Significato
Più	Il parametro di processo ha un valore superiore al nominale.
Meno	Il parametro di processo ha un valore inferiore al nominale.
No	Il parametro di processo si è azzerato.
Inverso	Il parametro di processo ha un valore invertito rispetto al nominale (specifico per flusso).
Mal diretto	Il parametro di processo ha un valore non concorde con quello nominale (specifico per flusso).
Perdita	Perdita di contenimento del fluido dalla linea/apparecchiatura.
Parte di	Il parametro di processo è qualitativamente diminuito.
Altro	Il parametro di processo è qualitativamente diverso da quello previsto.

**Tabella 3 Applicazione delle parole guida ai parametri di processo**

<b>Parametro</b>	<b>Parola Guida</b>	<b>Deviazione</b>
Flusso	Più Meno No Inverso Mal diretto Perdita	Alto Flusso Basso Flusso No Flusso Flusso Inverso Flusso mal diretto Perdita Flusso
Pressione	Più Meno No	Alta Pressione Bassa Pressione Vuoto
Temperatura	Più Meno	Alta Temperatura Bassa Temperatura
Livello	Più Meno No	Alto Livello Basso Livello Perdita Livello
Stato/Composizione	Più Meno Inverso Parte di Come Pure Altro	Fase addizionale Perdita di una fase Cambio di stato Composizione fuori specifica Presenza di contaminanti Concentrazione corrosiva
Reazione	Più Meno Altro	Runaway reaction Reazione parallela Esplosione

Sul sistema in studio vengono individuati una serie di punti critici, o nodi di studio (*study node*), ogni volta che i parametri caratteristici cambiano di valore, e le conseguenze delle deviazioni sopra individuate vengono analizzate per ciascun nodo. In questo modo si garantisce l'applicazione omogenea e consistente della metodologia. Più è esteso o complesso il sistema, più nodi di studio occorre selezionare e maggiore il carico di lavoro da eseguire.

Anche in questo caso i risultati dell'analisi vengono riportati in forma di tabelle (come mostrato in Figura 3) in cui vengono riportati in distinte colonne: parametro (opzionale), parola chiave (opzionale), deviazione, cause, conseguenze, sistemi di intervento/protezione presenti, azioni migliorative.

Parameter	Guide word	#	Causes	Consequences	Prevention and mitigation systems	Recommendations	Ref.
Level	More	1	LT-647 non funzionante	Acqua inviata all'LPG Absorber senza conseguenze significative	Acqua acida è prevista solo durante lo start-up; definire la tolleranza di corrosione		
		2	SDV-623 fallisce in posizione chiusa	Acqua inviata all'LPG Absorber senza conseguenze significative	LAH-647; La valvola è equipaggiata con limit switch e allarmi; Acqua acida è prevista solo durante lo start-up; definire la tolleranza di corrosione		
		3	SDV-624 fallisce in posizione chiusa	Sovrariempimento del V-608 e conseguente Pressure MORE #4	LAH-646;		
				Pompa P-606 e P-607 A/B in cavitazione	La valvola è equipaggiata con limit switch e allarmi; se la valvola è chiusa le P-606/7 A/B sono bloccate;		
		4	Rottura della P-606 A/B	Pressure MORE #5 per la perdita di riflusso	LAH-646; Stato della pompa controllato dal DCS; Pompa Spare avviata manualmente		

Figura 3 estratto da una analisi HAZOP su un impianto di processo.

E' evidente da quanto sopra che tale tecnica richiede una notevole quantità di informazioni con un grado di dettaglio molto maggiore dei metodi illustrati prima, e come quindi non possa essere adottata per qualunque sistema o in qualunque fase del ciclo di vita (ad esempio per sistemi ancora in fase di progettazione o di cui non siano ancora note tutte le condizioni operative). E' necessario avere preliminarmente tutti gli schemi del sistema/impianto, le caratteristiche delle apparecchiature, le schede dei materiali, i manuali di installazione/uso/manutenzione, ecc., per poter svolgere una analisi significativa. Per ridurre la mole di lavoro da svolgere, soprattutto in fase di documentazione dei risultati, diverse tecniche alternative sono state proposte negli anni, tuttavia, poiché, come si dirà in seguito, non si ritiene che l'HAZOP sia una tecnica di particolare interesse nell'applicazione ai sistemi di accumulo elettrochimico, tali alternative, così come maggiori dettagli sulle modalità pratiche di esecuzione della metodologia base, non verranno qui riportati.

### 2.2.5 Failure Modes and Effects Analysis (FMEA)

Una metodologia di individuazione delle condizioni di pericolo, complementare rispetto all'HAZOP, e anch'essa molto impiegata nella pratica, è la *Failure Modes and Effects Analysis*, o FMEA. Questa tecnica, invece di focalizzarsi sui parametri rappresentativi del processo (temperatura, portate, livelli, ecc.), prende in esame le apparecchiature e i componenti che costituiscono fisicamente il sistema da studiare. Di ciascun componente poi elenca tutte le modalità di guasto o i malfunzionamenti e ne valuta le conseguenze su tutto il sistema, ovvero sugli altri componenti dello stesso. Le conseguenze devono essere direttamente legate al guasto considerato e non è possibile analizzare incidenti dovuti all'accadimento di più guasti indipendenti (concause); questo rappresenta un limite di questo metodo in quanto spesso nella pratica gli incidenti sono dovuti a più eventi iniziatori indipendenti tra loro, che invece con la FMEA non vengono identificati.

Per poter identificare nella maniera più completa possibile tutte le modalità di guasto dei componenti, è ovviamente necessario:

1. conoscere in tutti i dettagli il tipo di componenti impiegati, le loro caratteristiche e le condizioni di funzionamento, le relazioni che li legano al resto del sistema;

2. conoscere in maniera approfondita le modalità di guasto dei singoli componenti, e quindi il loro funzionamento e le proprietà.

Di seguito (Figura 4) si riporta un esempio di alcune delle modalità di guasto di due apparecchiature caratteristiche dell'industria di processo (una pompa centrifuga e uno scambiatore di calore):

**Table 6.20 Examples of Equipment Failure Modes Used in an FMEA**

Equipment Description	Example Failure Modes
Pump, normally operating	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fails on (fails to stop when required)</li> <li>• Transfers off (stops when required to run)</li> <li>• Seal leak/rupture</li> <li>• Pump casing leak/rupture</li> </ul>
Heat exchanger, high pressure on tube side	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Leak/rupture, tube side to shell side</li> <li>• Leak/rupture, shell side to external environment</li> <li>• Tube side, plugged</li> <li>• Shell side, plugged</li> <li>• Fouling</li> </ul>

**Figura 4 esempio di modalità di guasto di due apparecchiature tipiche di un impianto di processo [3].**

Un aspetto importante della procedura, già citato, ma che si ritiene utile evidenziare, è che le modalità di guasto dei componenti sono postulate a priori, quindi è fondamentale che il team che svolge l'analisi contenga uno o più esperti di tutti i componenti da analizzare, altrimenti importanti situazioni di rischio possono risultare ignorate.

I risultati dell'analisi vengono anche in questo caso riportati in forma tabulare (come mostrato in Figura 5), con un numero variabile di colonne in cui si descrivono: il componente, le condizioni normali di funzionamento, il guasto ipotizzato, le cause (sono spesso più di una per uno stesso guasto), le conseguenze (anche queste possono essere multiple), gli eventuali dispositivi di prevenzione e protezione già installati, eventuali suggerimenti migliorativi.

DATE: 1/21/91		PAGE: 6 of 20				
PLANT: DAP Plant		REFERENCE: Figure 6.7				
SYSTEM: Reaction System		ANALYST(s): Mr. Ray Johnson				
Item	Identification	Description	Failure Modes	Effects	Safeguards	Actions
4.2	Valve B on the phosphoric acid solution line	Motor-operated, normally open, phosphoric acid service	Fails closed	No flow of phosphoric acid to the reactor  Ammonia carry-over to the DAP storage tank and release to the enclosed work area	Flow indicator in the phosphoric acid line  Ammonia detector and alarm	Consider alarm/shutdown of the system for low phosphoric acid flow  Consider using a closed tank for DAP storage and/or ensure adequate ventilation of the enclosed work area
4.3	Valve B on the phosphoric acid solution line	Motor-operated, normally open, phosphoric acid service	Leak (external)	Small release of phosphoric acid to the enclosed work area	Periodic maintenance  Valve designed for acid service	Verify periodic maintenance and inspection is adequate for this valve
4.4	Valve B on the phosphoric acid solution line	Motor-operated, normally open, phosphoric acid service	Rupture	Large release of phosphoric acid to the enclosed work area	Periodic maintenance  Valve designed for acid service	Verify periodic maintenance and inspection is adequate for this valve

Figura 5 estratto di una tabella FMEA relativa ad una valvola in un impianto di processo [3].

### 2.2.6 Analisi dell'albero dei guasti (Fault Tree Analysis, FTA)

L'albero dei guasti è una rappresentazione grafica delle relazioni logiche tra un insieme di eventi che, verificandosi insieme e concatenandosi l'un l'altro, comportano il verificarsi di un evento finale indesiderato, Top Event. Mediante questo schema è possibile determinare tutti gli insiemi di eventi precursori che portano al Top Event, e quindi tutti i meccanismi con cui esso si può generare. Il legame tra i diversi eventi concatenati è rappresentato mediante cosiddette porte logiche, le più note essendo le porte AND e OR.

Nella figura seguente (Figura 6) sono riportati i principali simboli utilizzati nella costruzione degli alberi dei guasti:

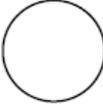
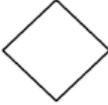
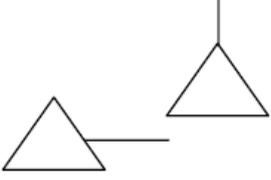
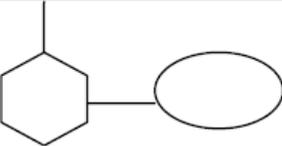
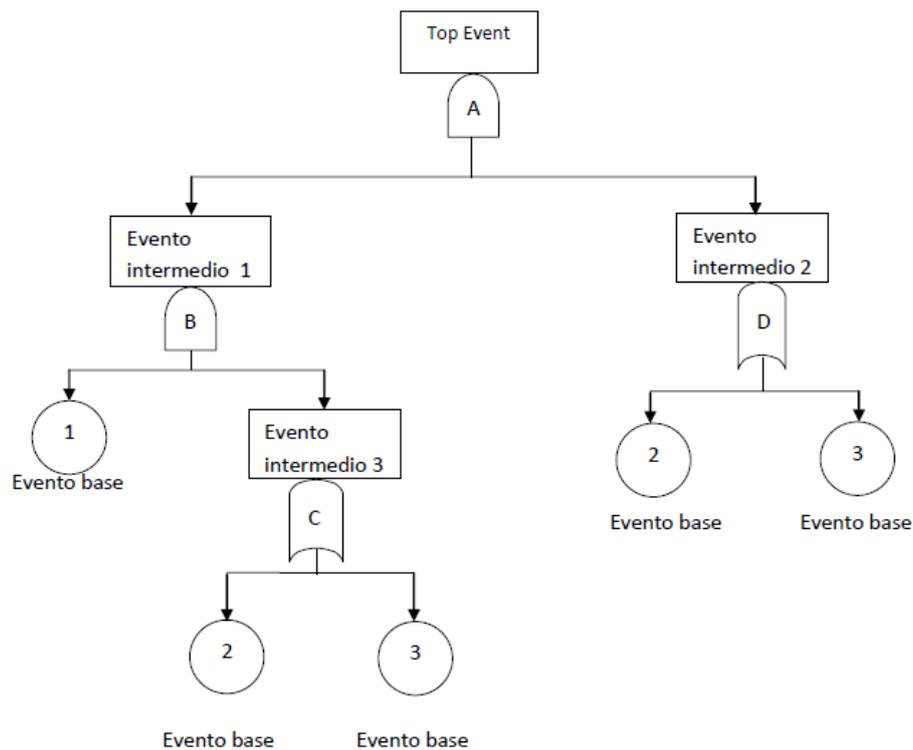
Simbolo	Titolo	Definizione
	Evento intermedio	Evento che si verifica in seguito all'interazione di altri eventi base.
	Evento di base	Evento di un guasto di un componente o di un sottosistema che non richiede ulteriori indagini di approfondimento
	Evento non sviluppato	Eventi di guasto che non vengono sviluppati nei suoi eventi di base per informazioni insufficienti o perché l'evento esce dai confini prestabiliti dall'indagine.
	Porta AND	Impone che l'evento in uscita possa accadere solo se tutti gli eventi in entrata si sono manifestati
	Porta OR	Impone che l'evento in uscita possa accadere solo se almeno uno degli eventi in ingresso si è verificato.
	Trasferimento IN-  OUT	Indica che l'evento di guasto viene sviluppato altrove.  Indica che l'evento di guasto al di sotto dell'albero segue l'albero principale.
	Evento esterno o base	Evento o condizione che viene assunta a priori nell'analisi.
	Porta inibitoria	Impone che l'evento in uscita possa manifestarsi se l'evento in ingresso si è verificato e viene contemporaneamente soddisfatta la condizione.

Figura 6 estratto di una tabella FMEA relativa ad una valvola in un impianto di processo [3].

Gli eventi coinvolti nell'accadimento del Top Event sono classificati su più livelli e sono collegati tra un livello e l'altro mediante le porte logiche. Un esempio generico di albero dei guasti è riportato in Figura 7.



**Figura 7 Esempio di albero dei guasti, FTA.**

Una volta costruito l'albero, questo viene analizzato e *risolto* permettendo di individuare tutti gli insiemi costituiti da un numero minimo di eventi che devono tutti verificarsi per dar luogo al Top Event (*minimal cut set*). Tale strumento si rivela quindi molto potente, permettendo di individuare tutte le *combinazioni* di eventi intermedi che possono portare ad un dato evento finale, cosa molto importante soprattutto per sistemi ridondanti con diversi livelli di protezione; questo non è possibile con i precedenti metodi che invece sono di tipo diretto causa-conseguenza. Di contro, per poter essere impiegato, questo metodo richiede la conoscenza molto dettagliata del sistema da analizzare ed una approfondita conoscenza dei collegamenti logici e funzionali dei diversi componenti: ne consegue che tale metodologia può essere applicata solo quando tali condizioni sono soddisfatte, quali sistemi già esistenti o in fase di progettazione di dettaglio ormai praticamente conclusa. Oltre a ciò, la costruzione di un albero dei guasti è una operazione piuttosto delicata dove è alta la probabilità di commettere errori, per cui è una attività che richiede personale specializzato e tempi di esecuzione tutt'altro che trascurabili. Ne consegue che solitamente è una tecnica destinata selettivamente a specifiche situazioni ritenute critiche: eventi incidentali di particolare rilevanza (ad es. Top Event caratterizzato da conseguenze gravi o sistemi con molte ridondanze di cui non si riesce a prevedere facilmente l'evoluzione).

Un'altra caratteristica fondamentale e molto utile della Fault Tree Analysis è la possibilità di essere sviluppata anche quantitativamente, oltre che qualitativamente come visto finora, portando fino al calcolo (stima) della probabilità di accadimento del Top Event e di tutti gli eventi intermedi. Nessuna delle tecniche esposta sopra si presta a tale utilizzo. Il metodo per la soluzione quantitativa è relativamente semplice e si basa su elementari regole del calcolo combinatorio.

Di seguito (Figura 8) si riportano le relazioni valide per le porte AND e OR:

Gate	input	output	Unità di misura
OR	$P_A \text{ OR } P_B$	$P(A \text{ OR } B) = 1 - (1 - P_A)(1 - P_B) = P_A + P_B$	
	$F_A \text{ OR } F_B$	$F(A \text{ OR } B) = F_A + F_B$	$t^{-1}$
	$P_A \text{ OR } F_B$	Non permesso	
AND	$P_A \text{ AND } P_B$	$P(A \text{ AND } B) = P_A P_B$	
	$F_A \text{ AND } F_B$	$F(A \text{ AND } B) = \text{inusuale, riferirsi a } F_A \text{ AND } P_B$	$t^{-1}$
	$F_A \text{ AND } P_B$	$F(A \text{ AND } B) = F_A P_B$	

Figura 8 Relazioni valide per le porte AND e OR

Se sono note le probabilità/frequenze di accadimento degli eventi base, cioè appunto alla base dell'albero, è possibile, applicando le regole di cui sopra ad ogni porta dal basso verso l'alto, calcolare le frequenze di tutti gli eventi intermedi fino al Top Event. Un aspetto critico però della soluzione quantitativa dell'albero riguarda la disponibilità e la affidabilità proprio dei dati relativi agli eventi base. Per questo aspetto, come per altri legati alla procedura di soluzione dell'albero, si rimanda alla letteratura specialistica [3, 4].

### 2.2.7 Analisi dell'albero degli eventi (Event Tree Analysis, ETA)

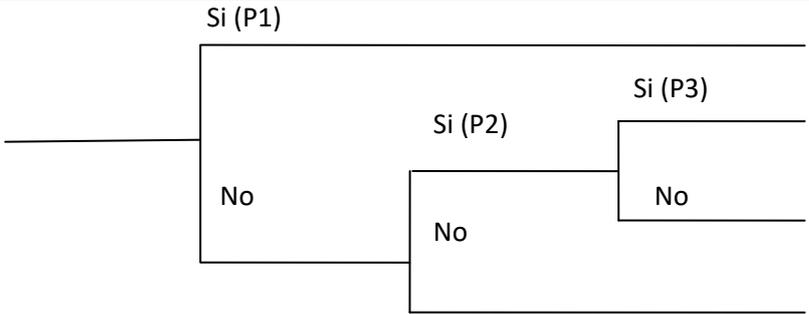
La tecnica dell'Albero degli Eventi (Event Tree Analysis, ETA) è in un certo senso simmetrica rispetto alla FTA in quanto, partendo da un singolo evento iniziale, permette di sviluppare un albero in cui sono riportati tutti gli eventi che, a seconda della condizioni possibili, ne possono derivare secondo una specifica sequenza logica. Tipicamente, a seconda che vengano sviluppati gli eventi precedenti o successivi ad un incidente (rilascio di sostanza o di energia), si parla di un albero pre-incidentale o post-incidentale. Nel primo caso è possibile studiare l'affidabilità dei sistemi di sicurezza presenti, oltre che esaminare le possibili conseguenze di un evento non voluto; come sistemi di sicurezza si intendono:

- i sistemi di sicurezza passivi, che rispondono automaticamente a variazioni delle condizioni operative, dovute al top event;
- i sistemi di sicurezza attivi, come gli allarmi, che richiedono la presenza di un operatore che effettui le necessarie misure di sicurezza, seguendo precise procedure;
- i sistemi di mitigazione, che a seguito dell'incidente ne possano mitigare le conseguenze;
- barriere o sistemi di contenimento per limitare le conseguenze dell'evento.

E' anche possibile sviluppare l'albero in maniera quantitativa assegnando valori opportuni di probabilità ad ogni ramo che si genera in corrispondenza dei vari nodi dell'albero; i nodi si verificano ogni volta che un dato evento ha diverse modalità per evolvere. In questo modo si possono stimare le probabilità di accadimento di tutti gli eventi finali, ovvero di tutte le conseguenze possibili a valle di uno stesso evento iniziale.

Di seguito (Tabella 4) si riporta a titolo di esempio l'albero degli eventi semplificato corrispondente ad un rilascio di un gas infiammabile (albero post-incidentale):

**Tabella 4 Esempio di albero post-incidentale**

Rilascio continuo di gas	Innesco immediato	Innesco ritardato	UVCE	Scenario finale	
A	B	C	D		
				Jet fire	AB
				UVCE	$\bar{A}\bar{B}CD$
				Flash Fire	$\bar{A}\bar{B}C\bar{D}$
				Dispersione	$\bar{A}\bar{B}\bar{C}$

Per convenzione ad ogni nodo si riportano in alto le risposte positive alla domanda che genera il nodo, ed in basso quelle negative; si osserva per inciso che non sempre ad ogni nodo corrisponde una ramificazione semplice (si/no), ma sono possibili anche più eventi alternativi. Ad ogni nodo è riportata la probabilità del ramo positivo, essendo scontato che quella del ramo negativo sarà il complemento ad 1 della prima. Le probabilità degli eventi finali dell'albero precedente possono così essere calcolate semplicemente facendo uso delle semplici regole del calcolo combinatorio, come mostrato in Tabella 5:

**Tabella 5 Esempi di calcolo della probabilità di accadimento.**

Evento finale	Sequenza specifica corrispondente	Probabilità di accadimento
Jet Fire	AB	$P1$
UVCE	$\bar{A}\bar{B}CD$	$(1-P1)*P2*P3$
Flash Fire	$\bar{A}\bar{B}C\bar{D}$	$(1-P1)*P2*(1-P3)$
Dispersione	$\bar{A}\bar{B}\bar{C}$	$(1-P1)*(1-P2)$

La tecnica è particolarmente indicata per quegli eventi che possono dar luogo ad una varietà di possibili eventi successivi o conseguenze finali, e quindi rappresentano una tecnica alternativa a quelle in cui il legame causa-conseguenza era del tipo 1:1, quali HAZOP o FMEA.

Come già visto nel caso dell'albero dei guasti, anche per la ETA è necessario avere a disposizione la maggior quantità di informazioni possibili relative al sistema da analizzare, per poter prevedere in maniera affidabile l'evoluzione degli scenari successivi ad un dato evento iniziale: in particolare occorre conoscere in maniera approfondita gli elementi costitutivi del sistema (componenti, accessori, sistemi di intervento e protezione, allarmi, ecc.) e il corrispondente legame logico-funzionale. Inoltre è molto importante scegliere in maniera appropriata l'evento iniziale, che deve essere sempre preselezionato.

Ne consegue che anche in questo caso la metodologia non è sempre applicabile, e, nei casi in cui lo è, il tempo necessario allo svolgimento dell'analisi non è trascurabile: ciò suggerisce l'impiego di questa metodologia a situazioni di particolare interesse e per sistemi non troppo complessi/estesi.

### 2.2.8 Cause-consequence Analysis, (CCA)

La combinazione delle tecniche di analisi dell'albero dei guasti e dell'albero degli eventi (FTA e ETA) genera una metodologia molto potente ed efficace, la Cause-Consequence Analysis (CCA), in cui è possibile contemporaneamente analizzare le conseguenze finali di un dato evento o risalire alle sue cause fondamentali, tutto su uno stesso diagramma logico. Ovviamente, a fronte di questa grande efficacia, il metodo presenta diversi inconvenienti, oltre a quelli intrinseci nelle singole metodologie, e in particolare la sua complessità, che ne limita l'impiego a sistemi molto semplici.

## 2.3 Criteri di scelta di una tecnica di identificazione degli incidenti

Le diverse tecniche di identificazione degli incidenti disponibili in letteratura rispondono a diverse esigenze dell'industria e dei diversi attori coinvolti (autorità di controllo, ecc.), a seconda del settore specifico, dell'impiego, e di molti altri fattori. Le tecniche incluse nel paragrafo precedente sono solo una parte della totalità, non essendo state riportate quelle che a priori non si ritenevano adatte allo scopo prefissato nel presente progetto, o quelle che si differenziano solo per piccoli dettagli da quelle illustrate, o, infine, quelle specifiche per particolari applicazioni o per le quali non sono disponibili informazioni sufficienti per la relativa applicazione.

A fronte di questa notevole disponibilità, tuttavia, la scelta della tecnica più adatta per un determinato scopo non è una operazione banale, e numerosi fattori devono essere presi in considerazione per poter arrivare alla individuazione di quello che spesso non è altro che un valido compromesso, essendo impossibile identificare la tecnica "ottimale" o "migliore". In questo paragrafo sono evidenziati gli aspetti principali, che, sono stati opportunamente raggruppati nelle seguenti categorie [3]:

- motivazione dello studio
- tipo di risultati attesi
- tipo e quantità di informazioni disponibili
- caratteristiche del sistema
- livello di percezione del rischio associato al sistema/processo/attività
- disponibilità di risorse

La motivazione dello studio dovrebbe essere il fattore più importante da prendere in considerazione per evitare un inutile spreco di tempo e risorse. Diverse sono le necessità e le relative modalità di esecuzione nel caso in cui l'analisi debba essere svolta su un processo del tutto nuovo o per modifiche e miglioramenti di un processo già esistente e di cui sono disponibili molti dati; analogamente diverso è il caso in cui lo svolgimento dell'analisi sia dettato da necessità normative o legali, oppure sia frutto di una politica aziendale, e così via.

Un altro aspetto estremamente importante è dato dal tipo di risultati attesi: diverse sono le tecniche da utilizzare e i dati necessari a seconda che sia richiesto solo un elenco di potenziali fonti di pericolo, ovvero si voglia un elenco completo e dettagliato di tutte le conseguenze incidentali possibili; se sia richiesta una analisi solo qualitativa (elenco scenari) o invece quantitativa, con i valori di probabilità di tutti gli scenari incidentali finali; se sia successivamente necessario un ordinamento degli scenari individuati (in base ad opportuni criteri di priorità, anche questi da definire con rigore) o meno. Per evitare di perdere tempo inutilmente, questo fattore deve essere ben fissato e chiaro sin dall'inizio.

Come già evidenziato più volte sopra, ogni tecnica richiede un certo bagaglio di informazioni per poter essere applicata con successo, per cui questo fattore determina in maniera decisiva la possibilità di impiego di una tecnica o l'altra. Se le informazioni necessarie per una determinata metodologia non sono disponibili, occorre cercare di recuperarle in qualche modo (da banche dati o archivi interni all'azienda, da

database commerciali o di letterature, o in altro modo), ma se queste non sono in alcun modo recuperabili, è giocoforza rinunciare ad utilizzare la tecnica che si ritiene “migliore” e ricorrere ad una meno efficace sulla carta ma di impiego immediato.

Le caratteristiche del sistema influiscono sulla scelta della tecnica di identificazione in diversi modi. Innanzitutto attraverso la complessità del sistema: abbiamo già detto che per sistemi molto complessi (numero di apparecchiature e di processo coinvolti, tipo e numero di fasi operative, tipo di sorgenti di pericolo interessate, ecc.) è impensabile applicare una tecnica dettagliata e pesante su tutto il sistema indifferentemente. E' più indicato in questi casi suddividere il sistema in sotto-sistemi più piccoli ed applicare le tecniche più laboriose solo ai casi che veramente lo meritano per la loro criticità; gli altri sottosistemi possono essere analizzati con tecniche più semplici a rapide, eventualmente evidenziando aspetti di particolare interesse che possono essere analizzati successivamente con una delle metodologie più sofisticate. In alcuni casi quindi può essere più indicato impiegare un *insieme* di tecniche di identificazione piuttosto che una sola.

Anche il tipo di guasti, malfunzionamenti o condizioni di pericolo da analizzare hanno la loro influenza: guasti singoli o multipli, deviazioni di processo, operabilità delle apparecchiature, ecc. Si è già detto che, da questo punto di vista, tecniche quali l'HAZOP e la FMEA sono più idonee per modalità di guasto singole, mentre per combinazioni di eventi occorre impiegare FTA, ETA o CCA.

In ultimo, sebbene non ci siano ragioni particolari ed evidenti, nella realtà dei fatti è frequente applicare specifiche tecniche per determinati tipi di applicazioni (ad es. FMEA per sistemi meccanici o elettronici, HAZOP per processi chimici).

Il livello di rischio generalmente associato ad una determinata attività ha una sua influenza nella scelta della tecnica di identificazione. Generalmente si tende ad impiegare tecniche più sofisticate (HAZOP, FTA, ecc.) per attività alle quali si associa un livello di rischio maggiore o basate su nuove tecnologie, e, viceversa, tecniche meno sistematiche e basate di più sull'esperienza passata (ad es. Check-list) sono suggerite per attività più familiari e di cui sono disponibili maggiori registrazioni di incidenti passati. Sebbene questa sia una pratica abbastanza comune, preme qui evidenziare che, come già detto in precedenza, l'ultima tipologia di tecniche spesso non consente di individuare condizioni di pericolo poco frequenti o addirittura improbabili che non si siano già verificate in passato ma che, nondimeno, potrebbero accadere in futuro.

Anche sulla disponibilità di risorse si è già più volte tornati nelle precedenti considerazioni. Alcune tecniche richiedono informazioni dettagliate e una conoscenza approfondita sul processo o sistema analizzato; in molti casi questo significa che l'analista deve spesso ricorrere al supporto da parte di personale tecnico esperto sul sistema; lo stesso analista (o team di analisi) deve essere esperto nell'impiego della tecnica selezionata; il tempo a disposizione per svolgere lo studio deve essere congruente con le necessità della specifica tecnica.

Di tutti questi fattori occorrerà tenere conto nella definizione della procedura più idonea all'applicazione per sistemi di accumulo elettrochimico. Per questa applicazione si terrà conto del fatto che la tecnologia alla base dell'impiego delle batterie a ioni di litio è relativamente matura e che diversi aspetti di criticità sono già noti, ma anche che le cronache registrano ancora diversi incidenti avvenuti anche recentemente durante l'utilizzo e lo stoccaggio di tali sistemi. Si considera che la sola cella di accumulo, o l'insieme di più celle che costituisce un modulo, è un sistema sostanzialmente costante e definito, pur con le diverse varianti in termini di chimica fondamentale e di geometria, mentre più variabile è l'ambiente all'interno del quale si andrà ad inserire il sistema di potenza (tipo di sistema di utilizzo, ambiente fisico nel quale si troverà l'insieme SA/sistema di utilizzo, sistema di controllo BMS, ecc.). Allo scopo di meglio definire questi parametri, di seguito si riporta una descrizione dei diversi componenti che andranno a definire il sistema di accumulo da analizzare.

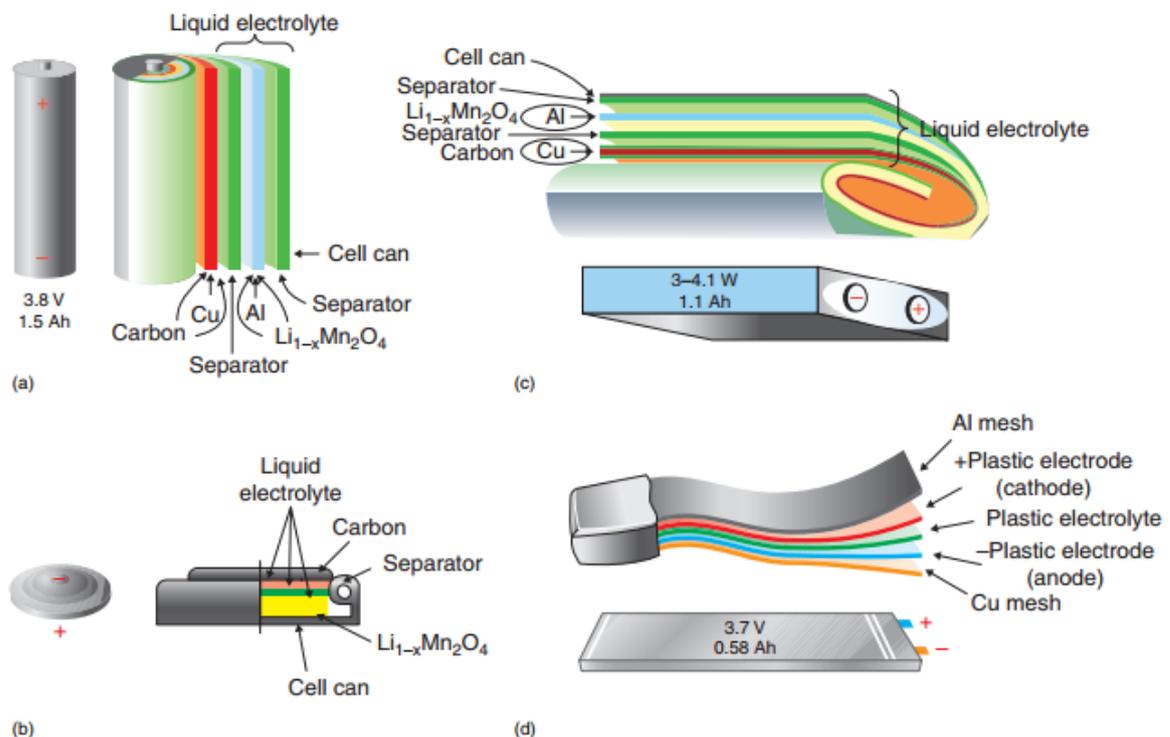
## 2.4 Sistemi di accumulo (SA) agli ioni di Litio

Prima di passare alla selezione ed all'applicazione di una tecnica di identificazione degli incidenti ad uno specifico sistema di accumulo, occorre caratterizzare il sistema in analisi sia da un punto di vista dei materiali che da quello delle caratteristiche e condizioni di funzionamento. La conoscenza di questi aspetti infatti, come già messo in evidenza nella sezione precedente, è fondamentale ai fini della identificazione della tecnica più idonea tra le tante disponibili e del suo sviluppo più adeguato al sistema in questione.

Di seguito si riportano quindi le principali caratteristiche costruttive, di funzionamento e dei materiali, riferite alle più comuni tipologie di batterie agli ioni di litio.

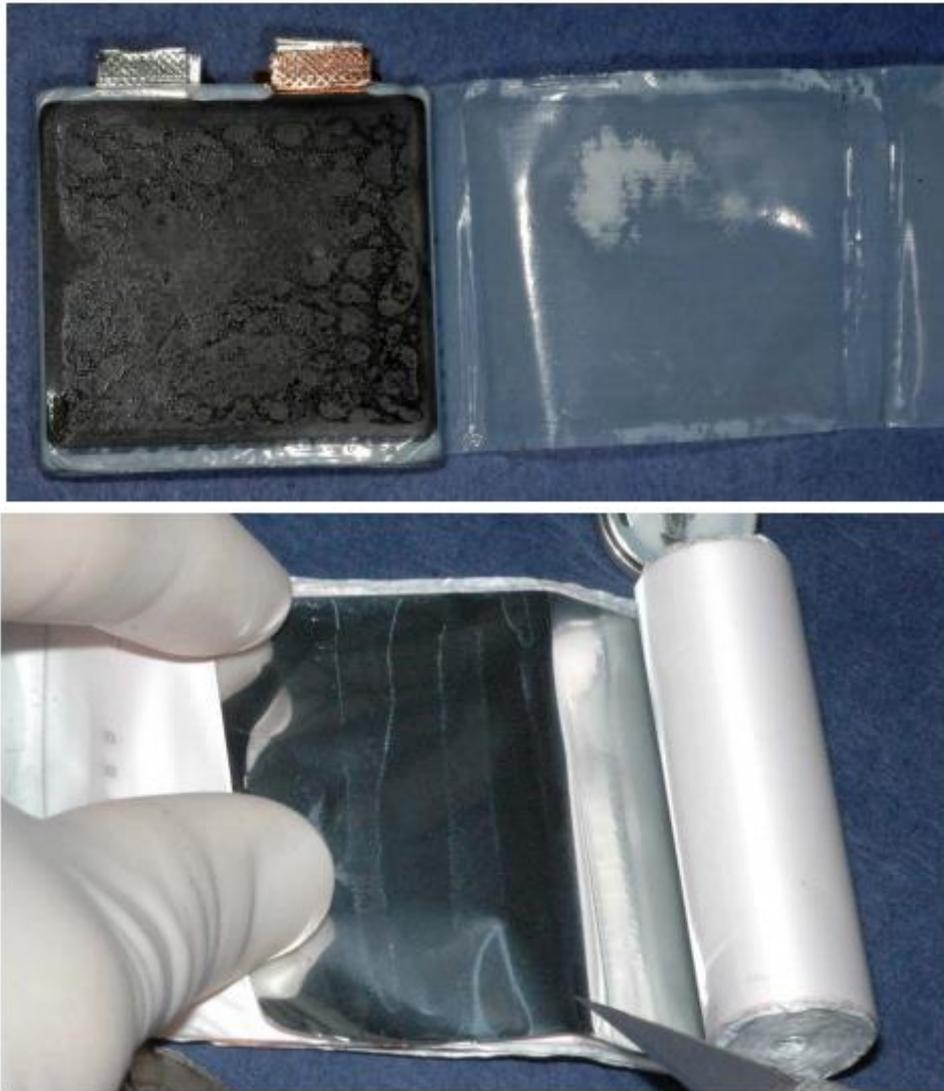
### 2.4.1 Caratteristiche generali

Il principale vantaggio delle moderne batterie agli ioni di litio è quello di avere una elevata densità di energia e di potenza, maggiore di molte altre tipologie di batterie ricaricabili. I modelli più comuni utilizzano carbonio all'elettrodo negativo (cioè l'anodo durante la scarica), con composti di intercalazione litio-carbonio come materiale attivo, e ossidi di litio metallico come materiale attivo per l'elettrodo positivo (il catodo durante la scarica), mentre l'elettrolita è solitamente costituito da una soluzione organica di un sale di litio. I due elettrodi sono separati da un film poroso (separator) e sottili fogli di metallo sono impiegati come collettori di corrente. I diversi elementi citati sono poi assemblati in maniera differente nelle diverse tipologie di singole celle: in Figura 9 sono illustrate quattro tipiche configurazioni di celle agli ioni di litio.



**Figura 9** Tipiche configurazioni di celle agli ioni di litio: cilindrica (a), a bottone (b), prismatica (c), a bustina (pouch) (d).

Come si può osservare dalla Figura 9, in realtà una cella è solitamente costruita sovrapponendo più strati alternati di elettrodi, separati tra loro dal separatore a membrana (Figura 10). [5, 6]



**Figura 10 Esempi di celle al litio: prismatica e cilindrica.**

Gli ioni di litio ( $\text{Li}^+$ ) vengono ‘ospitati’ all’interno dei materiali che costituiscono l’elettrodo negativo e l’elettrodo positivo attraverso un processo detto di “intercalazione”. Durante la fase di scarica gli ioni si muovono dall’elettrodo negativo verso l’elettrodo positivo inserendosi nei vuoti della struttura cristallina del catodo, nel senso opposto durante il processo di carica (Figura 11). Questo trasferimento alternativo di ioni tra i due elettrodi è spesso indicato come *rocking-chair*, o *swing effect*.

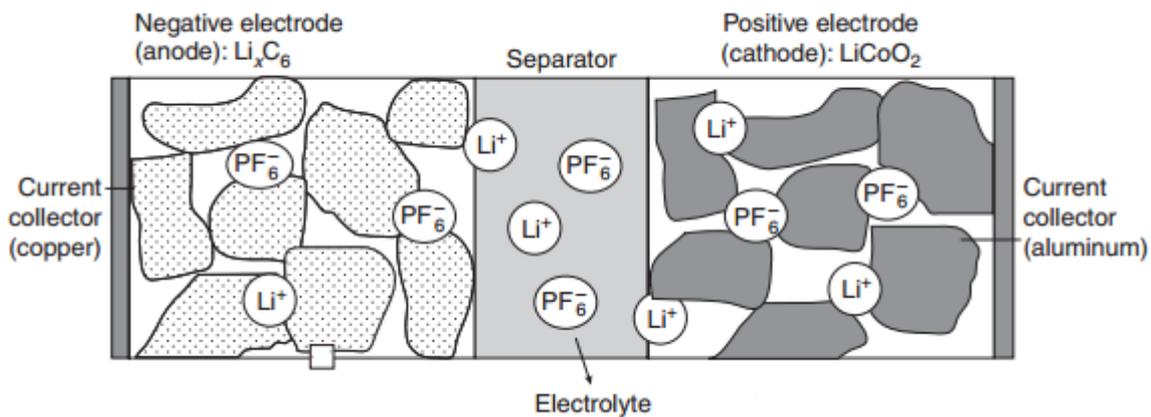


Figura 11 Schema elettrochimico di una singola cella a ioni di litio.

La Figura 12 mostra le reazioni fondamentali agli elettrodi di una cella agli ioni di litio, mentre la Figura 13 mostra il processo elettrochimico complessivo [6, 7].

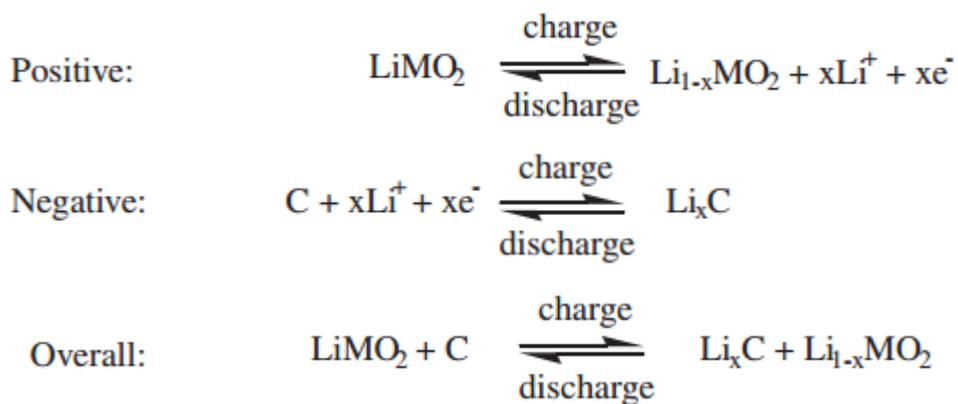


Figura 12 Reazioni agli elettrodi di una cella agli ioni di Litio.

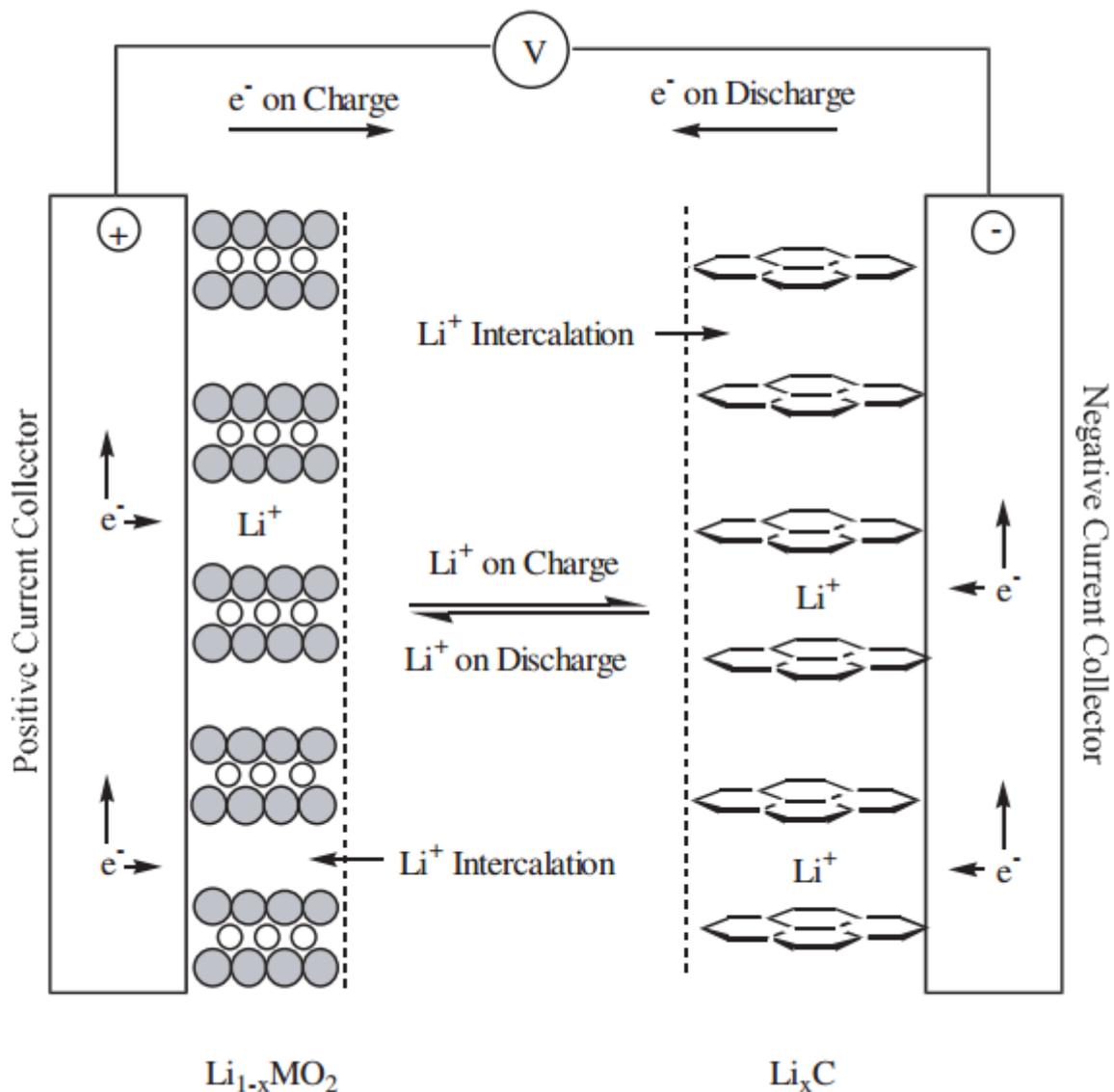


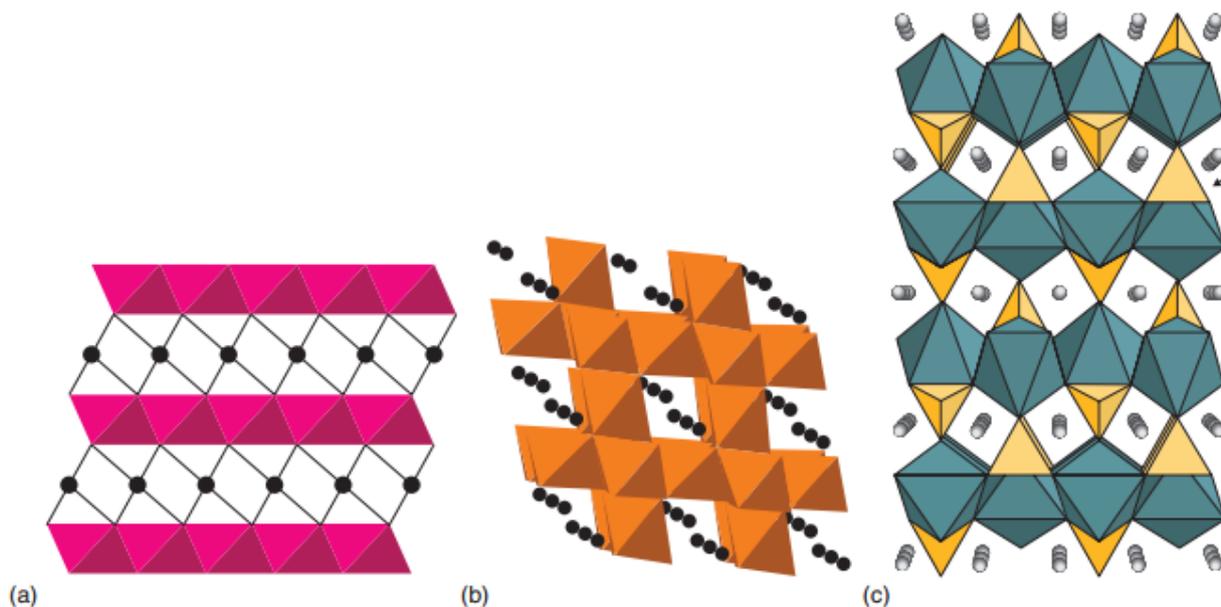
Figura 13 Schema del processo elettrolitico in una cella agli ioni di Litio.

La tensione nella cella è generata dalla differenza di energia libera tra gli ioni di litio nei due elettrodi e durante la scarica decresce, in quanto i potenziali di equilibrio degli elettrodi dipendono dalla concentrazione di litio nei due elettrodi. Generalmente le celle commerciali presentano una tensione compresa tra 3 e 4V.

#### Elettrodo positivo

I diversi materiali impiegati in commercio sono dovuti alle molteplici caratteristiche che devono soddisfare gli elettrodi per un funzionamento efficace, affidabile e duraturo della cella. Come già detto, per garantire una elevata capacità, i materiali devono essere capaci di incorporare una elevata quantità di litio. In secondo luogo, ai fini di un ciclo di vita lungo ed in un'alta efficienza energetica, devono poter scambiare reversibilmente gli ioni litio senza che si verifichino significativi cambiamenti strutturali. Per facilitare il processo di trasferimento delle cariche la conducibilità elettronica e la mobilità degli ioni di litio nel materiale devono essere considerevoli. Infine, un aspetto molto importante ai fini della sicurezza è dato dalla compatibilità del materiale con gli altri componenti della cella: in particolare il materiale non deve essere solubile nell'elettrolita.

Uno dei primi materiali utilizzati per la costituzione degli elettrodi positivi è rappresentato dal  $\text{LiCoO}_2$ , un composto con una struttura stratificata (Figura 14.a) capace di fornire una tensione di 3,5-4,3 V. Questo composto garantisce lunghi cicli di vita (> 500 cicli), una moderata capacità specifica (140 Ah/kg) ed un'elevata densità di energia. E' comunemente considerato un prodotto maturo e sicuro per le applicazioni, ma il Co può essere fonte di rischi per la sua tossicità.



**Figura 14 (a) Struttura stratificata del  $\text{LiCoO}_2$ ; (b) Struttura a spinello del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; (c) Struttura olivine del  $\text{LiFePO}_4$**

Il  $\text{LiNiO}_2$ , che pure consentirebbe una maggiore capacità specifica rispetto a  $\text{LiCoO}_2$  presenta significativi problemi di sicurezza, dovuti all'ossidazione esotermica dell'elettrolita organico e alla decomposizione dell'ossido durante la de-intercalazione del litio.

Il  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$  (NCM) presenta diversi vantaggi dal punto di vista della sicurezza, avendo una struttura più stabile grazie al solido legame tra il manganese e l'ossigeno, anche quando la batteria è caricata a potenziali più alti (4.4 V) rispetto a quelli tipici delle altre celle agli ioni di litio (4.2 V).

La struttura a spinello del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Figura 14.b) pur garantendo, rispetto al  $\text{LiCoO}_2$ , una minore tensione di cella (circa 4.0 V), una capacità specifica di 100-120 Ah/kg e una densità di energia inferiore del 10-20%, presenta il grosso vantaggio di meccanismi di degradazione dell'elettrodo molto limitati, grazie ai minori effetti di espansione volumetrica associati alla intercalazione/de-intercalazione del litio, rispetto a quello dei composti stratificati. Altre caratteristiche importanti da un punto di vista della sicurezza sono la stabilità chimica, la possibilità di impiego a più alte temperature, la non tossicità e l'assenza di possibili danni ambientali. Nello stoccaggio ad elevate temperature tuttavia, il manganese si dissolve nell'elettrolita causando l'avvelenamento dell'elettrodo negativo.

Un ulteriore materiale di grande interesse recentemente molto studiato è il litio-ferro-fosfato ( $\text{LiFePO}_4$ ), che ha una struttura olivine (Figura 14.c). Dal punto di vista delle prestazioni la capacità teorica è di circa 165 Ah/kg, la tensione generata è relativamente bassa (3.3-3.6 V) e la densità di energia è inferiore (circa 14%) rispetto a quella del  $\text{LiCoO}_2$ . Tuttavia diversi vantaggi dal punto di vista della sicurezza ne fanno un materiale decisamente interessante per applicazioni in condizioni "delicate": stabilità chimica e termica superiore agli altri ossidi; lungo ciclo di vita; resistenza alle alte temperature senza decomporsi; buona stabilità in condizioni di sovraccarica e cortocircuito. Infine, in caso di manomissione o di cattiva gestione, non brucia o rilascia ossigeno [6, 7].

### *Elettrodo negativo*

Grazie alla sua elevata capacità specifica, il litio è stato da subito adottato come materiale base per la realizzazione dell'elettrodo negativo. Tuttavia, diversi problemi di sicurezza associati all'utilizzo di litio metallico e dovuti a significativi cambiamenti nella sua morfologia, hanno portato verso l'impiego di composti di intercalazione litio-carbonio, caratterizzati da maggiore stabilità morfologica.

Tradizionalmente si distinguono due tipologie di materiali a base di carbonio, grafittici (carbonio con struttura ordinata) e non grafittici (carbonio con struttura disordinata), ma a causa della grande capacità (372 mAh/g) ottenuta mediante la intercalazione degli ioni di litio all'interno degli strati di grafite, l'interesse si è spostato recentemente quasi esclusivamente verso la grafite (o carbonio grafittico). La struttura della grafite è costituita da strati planari di atomi di carbonio formanti un reticolo a maglie esagonali. Durante la carica gli ioni di litio si inseriscono attraverso questi strati fino ad una composizione teorica corrispondente all'incirca a  $\text{LiC}_6$ .

Un inconveniente importante associato all'utilizzo della grafite è quello dei limiti imposti alla scelta dell'elettrolita: alcuni solventi organici, come il carbonato di propilene (PC), hanno la tendenza a co-intercalarsi con gli ioni di litio negli strati di grafite, causando esfoliazione e decomposizione dell'elettrolita. Questi fenomeni possono essere limitati realizzando uno strato di passivazione, denominato *solid electrolyte interphase* (SEI), sull'anodo. Con questo metodo, durante la prima fase di carica, l'elettrolita si decompone sulla superficie grafittica formando un film di prodotti di decomposizione che, se di adeguate caratteristiche, protegge da ulteriore decomposizione: composizione, spessore, morfologia e compattezza del SEI influenzano significativamente la performance della batteria. Con il procedere dei successivi i cicli di carica, le continue sollecitazioni subite dall'elettrodo possono portare alla fessurazione del film protettivo, così che grafite viene nuovamente esposta all'elettrolita: la crescita di spessore del SEI sull'elettrodo comporta così una progressiva riduzione della capacità della batteria, dovuta alla perdita irreversibile di Li. L'impiego di specifici materiali, quali il carbonato di etilene (EC), e l'utilizzo di additivi, come il DEC, consentono di ottenere il miglior compromesso possibile attualmente.

### *Elettrolita*

Nella maggior parte dei casi l'elettrolita è in forma liquida ed è costituito da una soluzione di un composto ionico (sale) disciolto in un apposito solvente. I più comuni materiali usati oggi sono l'esafuorofosfato di litio ( $\text{LiPF}_6$ ), che presenta un'ottima conduttività ionica e accettabili proprietà di sicurezza, disciolto in carbonati, compatibili con i materiali impiegati per la realizzazione degli elettrodi, in particolare carbonato di etilene (EC), dimetilcarbonato (DMC), o dietilcarbonato (DEC). La scelta del solvente come elettrolita è anche dettata dalle condizioni di temperatura richieste. Per basse temperature vengono utilizzate soluzioni a bassa viscosità con bassa temperatura di solidificazione [7, 8].

### *Separatore*

Anche il separatore, oltre ad essere fondamentale per il buon funzionamento della cella, rappresenta un elemento importante dal punto di vista della sicurezza, poiché, come si vedrà meglio in seguito, molti incidenti connessi all'impiego di batterie agli ioni di litio possono avere origine da difetti del separatore.

Le membrane microporose in polietilene, originariamente utilizzate per le batterie piombo-acido, sono comunemente utilizzate come separatori anche per le batterie agli ioni di litio. Altri tipi di separatori sono realizzati in polipropilene o multistrati di propilene e polietilene. Così come già visto per gli elettrodi, anche il separatore assume configurazioni che dipendono dal tipo di cella (v. Figura 15).

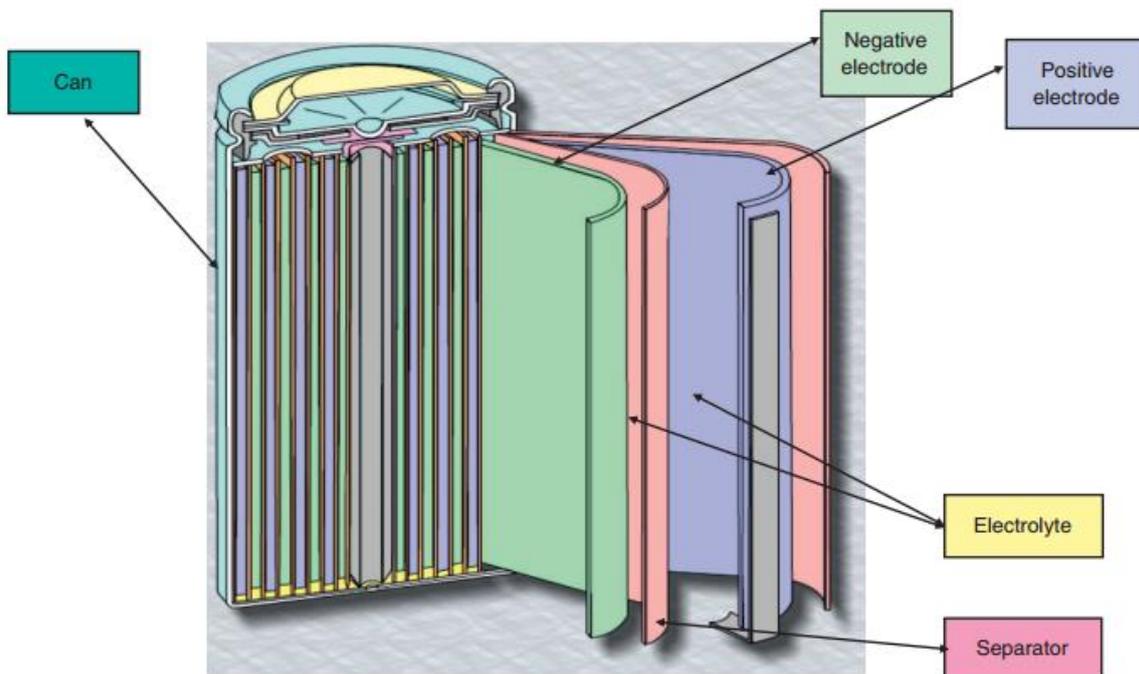


Figura 15 Separatore per una batteria agli ioni di litio cilindrica.

#### 2.4.2 Scenari di guasto

Negli ultimi anni, l'accadimento di diversi incidenti, più o meno gravi, connessi all'impiego di batterie a ioni di litio in diversi impianti o sistemi, ha messo in evidenza l'importanza di una analisi più approfondita e strutturata delle diverse fonti di rischio presenti in questi sistemi elettrochimici di potenza.

Uno dei primi incidenti coinvolse la *Apple* nel 1995: le batterie agli ioni litio si erano sovraccaricate durante un test effettuato su un nuovo computer portatile e l'azienda dovette ritirare tutte le batterie dalle loro linee produttive.

A titolo di esempio, se ne riportano di seguito alcuni tratti sia dalla letteratura scientifica che da resoconti giornalistici (Tabella 6), mettendo in evidenza il fatto che incidenti o situazioni di pericolo si continuano a verificare continuamente, come dimostrato anche da fatti recenti (incendi su autovetture Tesla di ultima generazione).

Come si può osservare, il cortocircuito e il surriscaldamento sono le cause più frequenti di incidenti, dopo il *runaway* termico, che rappresenta la causa principale [9, 10, 11]. Ciò è dovuto alla presenza contemporanea e all'eventuale contatto tra i materiali altamente energetici e gli elettroliti infiammabili costituiti dai solventi organici. Naturalmente diversi studi sono stati svolti per caratterizzare meglio queste condizioni di pericolo: si veda [9] per una review con modellizzazione degli scenari di guasto e del funzionamento della cella. Parallelamente diversi standard di verifica della qualità sono stati messi a punto per la commercializzazione dei prodotti finiti [12-18].

Si ritiene qui utile, quindi, riportare i principali meccanismi di possibile incidente, raggruppati per categoria.

**Tabella 6 Alcuni degli incidenti di cui le batterie agli ioni di litio sono responsabili nell'ultimo decennio.**

<b>Anno</b>	<b>Incidente</b>	<b>Causa</b>
2006 Estate	Esplosione di un <i>Note-type</i> PC	Cortocircuito interno alla cella
2006 Inverno	Esplosione di un telefono cellulare	Cortocircuito interno alla cella
2007 Estate	Esplosione di un <i>Note-type</i> PC	Cortocircuito interno alla cella
2008 Estate	Incendio di un veicolo ibrido (HEV)	Surriscaldamento della batteria (LiFePO <sub>4</sub> al catodo)
2008 Estate	Incendio di un <i>laptop</i> durante una conferenza	Surriscaldamento della batteria
2009 Estate	Incendio di un aereo da trasporto prima del volo	Combustione spontanea della batteria
2010 Inverno	Incendio di due bus elettrici (EV)	Surriscaldamento della batteria (LiFePO <sub>4</sub> al catodo)
2010 Primavera	Incendio di due lettori musicali (iPod Nano)	Surriscaldamento della batteria
2010 Estate	Incendio di un aereo da trasporto (Boeing B747-400F)	Surriscaldamento della batteria
2011 Primavera	Incendio di un taxi EV	Sovraccarica
2011 Estate	Incendio di un bus EV	Surriscaldamento della batteria (LiFePO <sub>4</sub> al catodo)
2012 Primavera	Incendio di un taxi EV	Cortocircuito interno alla batteria
2013 Inverno	Incendio di un <i>aircraft</i> (Boeing 787 Dreamliner)	Surriscaldamento della batteria
2013 Autunno	Incendio di un veicolo ibrido (HEV)	Impatto meccanico tra la batteria e un oggetto metallico
2014 Inverno	Incendio di una confezione di sigarette elettroniche (E-cig)	Probabile mancato sistema per prevenire l'accensione accidentale dei dispositivi (cause ancora da accertare)
2015 Inverno	Incendio di una valigia, all'interno di un aereo, contenente un drone <i>quadcopter</i> a cui era collegata una batteria agli ioni di litio	<i>Runaway</i> termico
2015 Primavera	Incendio di una sigaretta elettronica (E-cig)	Mancata protezione della batteria da cortocircuito
2015 Autunno	Incendio di una sigaretta elettronica (E-cig)	Surriscaldamento della batteria
2015 Autunno	Incendio di un telefono cellulare (iPhone 6+) inserito per pagamento on-line in un POS (GuestLogix XPDA-IP)	Surriscaldamento della batteria
2016 Inverno	Incendio di una valigia, all'interno di un aereo, contenente una sigaretta elettronica (E-cig) a cui erano collegate due batterie agli ioni di litio	Probabile mancato sistema per prevenire l'accensione accidentale del dispositivo (cause ancora da accertare)

### Abuso elettrico

Esistono diversi modi attraverso cui le batterie agli ioni di litio possono subire abuso elettrico. Tra questi vi sono:

- **Sovraccarica.** In generale si ha sovraccarica quando una cella viene caricata ad una tensione troppo elevata (tipicamente al di sopra di 4.2 V) oppure quando viene fatta passare una corrente eccessiva. La sovraccarica di una cella agli ioni di litio comporta significativa degradazione degli elettrodi, con conseguente verificarsi del cosiddetto fenomeno del *plating*: gli ioni di litio non hanno il tempo per essere ospitati all'interno degli strati di intercalazione e si depositano sulla superficie dell'elettrodo come litio metallico. Oltre alla riduzione degli ioni di litio, e quindi alla perdita di capacità della batteria, si generano strutture dendritiche, che possono portare al cortocircuito interno con possibili gravi conseguenze dal punto di vista della sicurezza. Inoltre, l'eccesso di calore prodotto per effetto Joule, e il conseguente aumento di temperatura, possono portare alle condizioni di *runaway* termico della cella, che si può estendere a tutto il modulo in caso di sistemi più grandi.
- **Sovra-scarica.** La sovra-scarica si verifica quando la tensione scende al di sotto di un dato valore minimo (tipicamente 2 V). Le conseguenze immediate di una semplice sovra-scarica anche fino a 0 V non sono gravi: all'anodo si può avere la dissoluzione del collettore di corrente in rame nell'elettrolita (Figura 16). Tuttavia, quando la tensione si riporta a valori superiori a 2 V, gli ioni di rame dispersi nell'elettrolita, si depositano nuovamente sulle superfici come rame metallico (non necessariamente sul collettore di corrente), con possibile generazione di micro-cortocircuiti che, a loro volta, possono produrre un catastrofico *runaway* termico.



**Figura 16** Dissoluzione del collettore di corrente in rame nell'elettrolita di una cella ripetutamente sovra-scaricata.

Per evitare tali pericoli, vengono spesso utilizzati dei dispositivi elettronici che limitano la tensione di scarica nei pacchi batteria: un interruttore elettrico disconnette la carica elettrica dal pacco batteria per prevenire la sovra-scarica. Ciò però non garantisce l'impossibilità della sovra-scarica: è il caso di un pacco batteria potrebbe scaricato ad un basso valore di tensione stoccato per un periodo di tempo durante il quale l'auto-scarica della cella diviene una sovra-scarica. Ciò spiega anche l'accadimento di diversi incidenti durante la fase di stoccaggio delle celle.

- *Cortocircuito interno.* Il cortocircuito interno (Figura 17) è il meccanismo più comune alla base di incidenti gravi che coinvolgono le batterie agli ioni di litio, in quanto genera surriscaldamenti locali o generalizzati, e successivo *runaway* termico. Tra le principali cause di cortocircuito interno si possono elencare: presenza di impurezze o dendriti nei materiali attivi, il danneggiamento del separatore ed il conseguente contatto tra gli elettrodi, inserzione di particelle metalliche microscopiche durante la fabbricazione e/o l'assemblaggio di una cella.



**Figura 17** Danneggiamento di un computer portatile in seguito al cortocircuito della batteria agli ioni di litio.

#### *Abuso termico*

Così come altri tipi di batterie, anche le batterie ricaricabili agli ioni di litio necessitano di un accurato controllo della temperatura, sia in condizioni operative che durante lo stoccaggio.

- *Alta temperatura.* L'elevata temperatura, che può portare alla distruzione della cella nonché ad ulteriori gravi conseguenze esterne, può essere generata sia da una mancanza di dispersione del calore interno generato (non necessariamente solo per cortocircuito interno), che da un elevato flusso termico dall'esterno (ad es. per esposizione al fuoco). Il surriscaldamento può essere generale o localizzato su singole aree, ma la peggiore conseguenza finale è sempre il *runaway* termico. Questo tipo di incidente si verifica più facilmente nel caso di grandi pacchi batterie, in cui è più difficile la rimozione del calore dal suo interno, e dove è anche più facile il propagarsi della *runaway* da un modulo all'altro del pacco: da questo punto di vista è importante isolare il più possibile un modulo dall'altro, o anche una cella dall'altra, per prevenire l'escalation dell'incendio.
- *Bassa temperatura.* E' una condizione meno grave del suo opposto, in quanto una ridotta temperatura comporta la riduzione della velocità delle reazioni elettrochimiche e la contrazione dei materiali che costituiscono gli elettrodi: questo rende molto difficile il processo di intercalazione degli ioni di litio con conseguente *plating* del litio nell'anodo e una perdita irreversibile di capacità.

#### *Abuso meccanico*

Gli abusi meccanici sono fenomeni solitamente esterni che possono verificarsi, ad esempio, durante la manipolazione delle batterie: foratura, schiacciamento, caduta, ecc., e può essere più o meno grave, con conseguenze immediate, o ritardate (ad es. dopo diversi cicli di carica/scarica), ma che possono essere sempre di impatto significativo (cortocircuito e successivo *runaway* termico). Anche se i danni meccanici non causassero immediatamente *runaway* termico, essi potrebbero costituire un punto a partire dal quale si ha deriva termica qualora la cella venga esposta a continui cicli di carica. Per prevenire gli incidenti è comunque necessario isolare e monitorare o, eventualmente, scartare le celle che hanno subito danni meccanici. Oltre al *runaway* termico, il danneggiamento meccanico delle celle

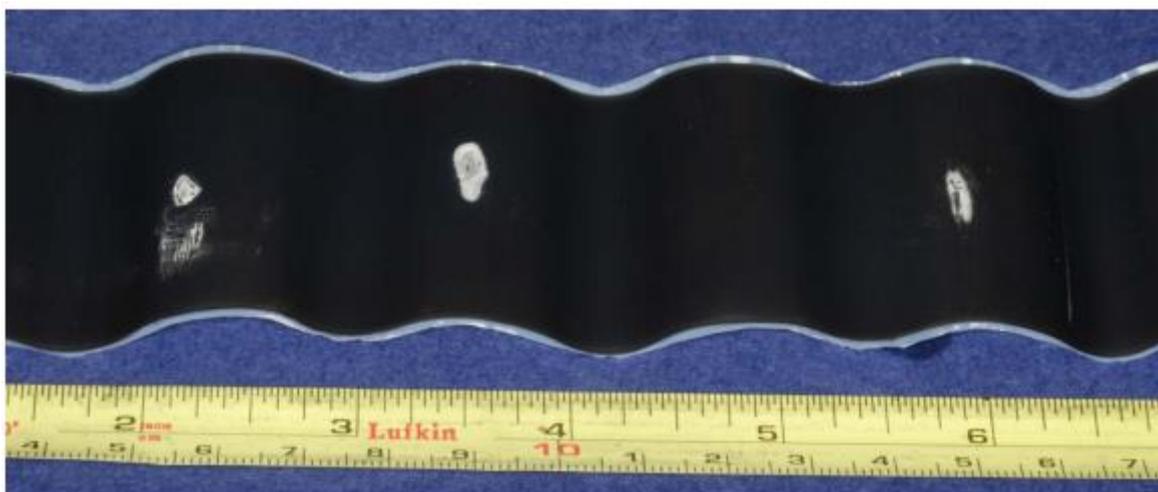
può comportare una perdita di elettrolita con rischi per la sicurezza (contatto umano con l'elettrolita o cortocircuito dei sistemi elettronici adiacenti) .

*Fatica meccanica*

Gli elettrodi si espandono e contraggono durante la carica e la scarica della cella per effetto dell'intercalazione degli ioni di litio attraverso la struttura cristallina degli elettrodi: questo comporta un aumento dell'impedenza interna, o nel peggiore dei casi, la rottura dello strato di SEI, che causa surriscaldamento e immediato guasto della cella.

*Difetti di fabbricazione della cella*

Esistono diversi difetti di fabbricazione di una cella che possono causare conseguenze che vanno da un cattivo funzionamento della cella, fino a reazioni di *runaway*: cattiva qualità dei materiali impiegati, contaminanti introdotti durante le fasi di produzione o assemblaggio della cella, graffi sugli elettrodi, ecc. Le conseguenze di questi fenomeni solitamente si manifestano molto presto nella vita di una batteria, a volte durante o subito dopo la carica. Il meccanismo che porta all'estrinsecarsi delle conseguenze può essere associato a cambiamenti dimensionali (volumetrici) dei componenti, con incremento di pressione all'interno della cella e possibili danni meccanici (ad es. foratura del separatore e cortocircuito); a formazione e crescita di dendriti; a piccoli difetti all'anodo (graffi, zone sottili, contaminazioni metalliche) che possono causare *plating* del litio al posto dell'intercalazione (Figura 18).



**Figura 18 Anodo di una cella agli ioni di litio: le regioni dove il litio ha subito plating sono visibili come zone bianche.**

*Invecchiamento della cella*

Recenti studi sembrano indicare che, oltre ad una lenta ma costante perdita di capacità, dovuta all'aumento di impedenza, che ad un certo punto rende la batteria non è più in grado di soddisfare la potenza richiesta per quella data applicazione, l'invecchiamento delle celle, comporta significativi incrementi della suscettibilità della cella al surriscaldamento, con possibile *runaway*.

*Thermal runaway*

Come visto nei precedenti paragrafi, il *runaway* termico rappresenta il più grave tipo di incidente che si può verificare nell'utilizzo di celle litio-ione (Figura 19), e le cause alla sua origine sono le più varie. Per tale motivo si ritiene utile riassumere in un unico paragrafo le considerazioni principali relative a questa modalità di guasto.

In sintesi, e in forma semplificata, una condizione di *runaway* consiste nel rilascio rapidissimo e incontrollato di energia che si verifica quando la temperatura operativa del sistema supera un limite oltre il quale la velocità delle reazioni, globalmente esotermiche, diventa incontrollata e non riesce ad essere più smaltita verso l'esterno, generando un fenomeno che si auto alimenta in maniera esponenziale. L'incremento incontrollato della temperatura inizialmente può anche essere soltanto locale, ma successivamente il fenomeno si estende rapidamente a tutta la cella, ed eventualmente anche agli interi moduli vicini, generando conseguenze che, a seconda del sistema coinvolto, possono essere anche catastrofiche. Di questo aspetto va tenuto conto nel dimensionamento e nel layout dei grossi sistemi di accumulo, per minimizzare il trasferimento di calore, incrementando il raffreddamento delle celle o rivolgendo i gas di sfiato in una direzione distante da quella delle celle adiacenti. [5, 9, 10, 19, 20, 21].

I dettagli del meccanismo di *runaway* sono complessi e dipendono da diversi fattori quali la chimica della cella, le condizioni operative, le cause iniziali e così via, tuttavia si possono evidenziare i seguenti punti:

- nelle celle con anodo in carbonio il primo stadio è la rottura dello strato di SEI, originato da eventuali danni meccanici o dal surriscaldamento della cella (in seguito a sovraccarica o elevata temperatura esterna). La rottura del SEI si verifica a temperature relativamente basse (80°C) e, una volta che lo strato di passivazione è compromesso, l'elettrolita reagisce con l'anodo, esattamente come faceva durante la prima carica, ma a temperature molto più alte. Questa reazione esotermica comporta un aumento ulteriore della temperatura.
- l'aumento di temperatura tipicamente fino a circa 110°C, anche se a volte sono sufficienti temperature più basse (70°C), causa la decomposizione dell'elettrolita e la produzione di gas infiammabili, con conseguente aumento della pressione all'interno della cella. Oltre determinati valori di pressione, i gas vengono fatti sfiatare verso l'esterno attraverso appositi dispositivi, evitando la rottura catastrofica della cella. Solitamente piccoli rilasci non comportano ulteriori inconvenienti, mentre l'innesco dei gas di sfiato è più comune nelle celle di più grandi dimensioni, nel qual caso si possono sviluppare incendi. In alcuni casi (ad es. per celle cilindriche) l'alta pressione interna può portare all'espulsione dei componenti interni della cella con ulteriori danni meccanici da impatto possibili.
- A circa 135 °C si ha la fusione del separatore, che causa il cortocircuito tra gli elettrodi.
- Il calore liberato dalla decomposizione termica dell'elettrolita causa la decomposizione del materiale catodico, che rilascia ossigeno. L'ossigeno liberato provoca la combustione dell'elettrolita e dei gas all'interno della cella. La decomposizione esotermica del catodo comporta un ulteriore aumento della temperatura e della pressione. La decomposizione del catodo inizia a circa 200 °C nel caso di LiCoO<sub>2</sub>; temperature maggiori sono necessarie per altri materiali.
- A questo punto la pressione all'interno della cella è estremamente elevata e si ha *runaway* termico.

L'entità delle conseguenze di una *thermal runaway* dipendono dalla quantità di energia immagazzinata nella cella e quindi, indirettamente, dalla tipologia e dimensioni della batteria, dal suo stato di carica, ecc., oltre che dalle condizioni esterne (altre sostanze presenti nell'ambiente, temperatura esterna e così via).

I motivi principali per cui le reazioni *runaway* sono molto energetiche e frequenti in una cella agli ioni litio, sono l'elevata densità di energia rispetto alle altre tipologie di celle, e la presenza di un elettrolita infiammabile.



**Figura 19 Resti di una cella agli ioni di litio in seguito a runaway termico: il collettore in alluminio è fuso e il separatore consumato; ciò che rimane della cella è il collettore di corrente in rame e un materiale friabile nero composto principalmente da materiale catodico.**

## 2.5 Definizione di una procedura per la identificazione degli scenari incidentali associati ad un Sistema di Accumulo di riferimento

Nonostante la frequenza e la gravità degli incidenti associati all'uso di batterie secondarie agli ioni di litio, pochi sono gli approcci sistematici proposti nella letteratura o adottati nella pratica che facciano riferimento al loro utilizzo e questo rappresenta una grave mancanza se si pensa all'impiego sempre più diffuso di tali dispositivi, e in applicazioni sempre più critiche (si pensi all'industria aeronautica e aerospaziale solo per citarne alcune). In realtà esistono già diversi test standard [12-18] finalizzati all'incremento della qualità, dell'affidabilità e della sicurezza delle batterie secondarie; queste verifiche coprono la maggior parte degli aspetti di criticità di tali dispositivi (risposta alle alte temperature, agli urti, vibrazioni, ecc.) e forniscono quindi certamente un buon livello di garanzia nel loro impiego. Tuttavia, se applicati da soli, questi standard presentano ancora una serie di limiti.

Nella maggior parte dei casi, i test si riferiscono a celle di dimensioni piccolo/medie, per lo più per piccoli componenti elettronici o per batterie da autotrazione. Pacchi batterie per installazioni fisse invece sono caratterizzati da dimensioni decisamente superiori e possono essere soggetti a modalità di guasto, o generare condizioni di pericolo, molto differenti da quelle di computer o telefoni cellulari.

I test sono prevalentemente dedicati all'attività produttiva o alla verifica di qualità delle celle prodotte. Decisamente meno impiegate nella pratica risultano essere invece le tecniche per l'identificazione degli scenari di pericolo nelle diverse fasi in cui vengono poi utilizzate le batterie. Anzi, l'accadimento di incidenti nelle applicazioni pratiche dimostra l'insufficienza dei test standardizzati nella prevenzione dei rischi associati all'utilizzo di batterie elettrochimiche.

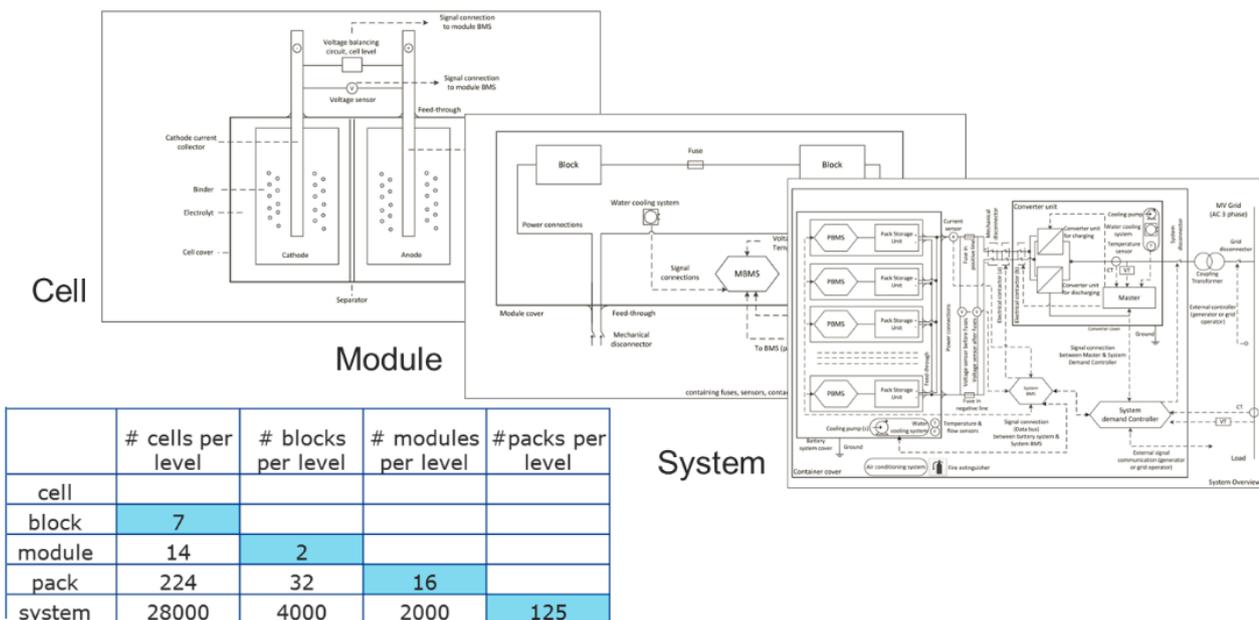
A causa della notevole variabilità delle tipologie di celle prodotte (chimica, geometria, dispositivi di protezione, ecc.), nessuno standard copre tutti i possibili aspetti legati alla sicurezza. Ne consegue anche che, se un utilizzatore non tiene conto della specificità della sua applicazione, e si fida ciecamente dei test di verifica, c'è il rischio di trascurare condizioni di pericolo non prese in considerazione nei test stessi.

Bisogna considerare che in generale la cella più 'debole' è quella che determina le *performance* dell'intera batteria. Si comprende, quindi, il motivo per cui sia importante e necessaria un'analisi delle condizioni dell'intero sistema a partire dalle singole celle che lo costituiscono. E' necessario valutare i rischi relativi ad una singola cella prima di estendere l'analisi al modulo ed infine al sistema d'accumulo completo.

Se si focalizza l'attenzione sulla sola cella/modulo/sistema d'accumulo, ai fini della identificazione degli incidenti possibili in questa fase, si osserva che sono soddisfatti i prerequisiti per l'applicazione della metodologia FMEA: infatti il sistema (cella/batteria) è noto, sia in termini di componenti che di funzionamento; le modalità di guasto sono in prevalenza note da dati storici (non sono invece

completamente noti gli effetti finali, come già chiarito sopra); e il sistema in cui la batteria è inserita è solitamente del tipo elettro-meccanico. In base a quanto illustrato nei precedenti paragrafi, la FMEA sembra la tecnica più indicata, risultando anche un buon compromesso in termini di generalità, potendo includere le modalità di guasto di diverse tipologie di celle, ovvero entrare nei dettagli di una tipologia specifica. Oltre a questi vantaggi, la FMEA consente anche una valutazione semi-quantitativa dell'entità attesa delle conseguenze, delle relative frequenze di accadimento, e quindi una stima del rischio, senza però richiedere una quantificazione delle frequenze di molti eventi base, come accade nell'analisi FTA.

In Figura 20 è riportata la decomposizione di un sistema di accumulo ai fini della applicazione di una analisi FMEA.



**Figura 20** Decomposizione di un sistema di accumulo ai fini della applicazione di una analisi FMEA [22]

In riferimento ad una singola cella agli ioni di litio Hendricks et al. [23] hanno messo a punto una particolare versione di FMEA, denominata dagli stessi autori FMMEA, Failure Mode, Mechanism and Effect Analysis. L'interesse verso questa tecnica è esclusivamente dovuto alla possibilità di poterne impiegare i risultati come input di un Prognostics and Health Management (PHM). PHM è una disciplina caratterizzata da differenti tecnologie in grado di valutare l'affidabilità di un prodotto, al fine di determinare l'accadimento di un dato guasto attraverso il monitoraggio delle condizioni ambientali ed operative del sistema. Uno dei possibili modi per condurre un PHM è quello di adottare un approccio basato sul PoF (physics-of-failure). Il PoF è un insieme di modelli che impiegano diversi algoritmi per effettuare una previsione futura sull'affidabilità di un sistema: ruolo fondamentale riveste il Battery Management System nell'assicurare il sicuro funzionamento di una batteria. Nell'ambito delle batterie agli ioni di litio l'interesse verso il PHM è quello di poter sviluppare dei BMS più avanzati in cui siano presenti degli ulteriori componenti in grado di effettuare una previsione sugli SOH (State Of Health) e SOC (State Of Charge) nei cicli futuri di una batteria e di stimare i restanti cicli utili. Lo scopo di un PHM è quindi quello di mettere a punto un BMS che non solo assicuri un effettivo utilizzo ottimale della batteria, ma fornisca anche delle informazioni sullo stato di salute del sistema. Nell'ambito del PHM i risultati della FMMEA vengono impiegati per determinare quali

siano i parametri critici da monitorare mediante i sensori e per selezionare quei modelli PoF in grado di stimare la restante vita del sistema analizzato. FMMEA determina una classificazione dei meccanismi fisici che originano il guasto. Come nella FMEA, la FMMEA applicata ad una singola cella consiste in una lista in cui vengono riportati tutti i singoli componenti in grado di guastarsi o deteriorarsi: per ciascun componente vengono riportati i possibili modi con cui un dato guasto è osservato, le cause e i meccanismi potenziali del guasto, la classificazione del meccanismo di guasto a seconda se sia dato da una progressiva degradazione oppure da un'improvvisa sollecitazione del sistema, gli effetti risultanti osservati, la frequenza di accadimento, la gravità del guasto e la facilità di rilevamento del meccanismo di guasto (Figura 21). Una volta completata la FMMEA vengono evidenziati i meccanismi di guasto più critici e viene effettuata una scelta sui parametri da monitorare. Le informazioni che si ottengono dal monitoraggio vengono inserite all'interno degli algoritmi PoF che danno una stima della vita utile rimanente della cella. Dunque l'interesse verso la FMMEA è giustificato solo nei casi in cui si è interessati ad applicare un PoF, cioè più in generale un Prognostics and Health Management: questo non rientra negli obiettivi del nostro studio.

FMMEA for lithium-ion batteries.

Battery component	Potential failure mode(s)	Potential failure mechanism(s)	Mechanism type	Observed effect	Potential failure causes	Likelihood of occurrence	Severity of occurrence	Ease of detection
Anode (Active Material)	Thickening of solid electrolyte interphase layer	Chemical reduction reaction and deposition	Wearout	Increased charge transfer resistance, reduction of capacity, reduction of power	Chemical side reactions between lithium, electrode, and solvent	High	Low	High
	Particle fracture	Mechanical stress	Overstress	Reduction of capacity, reduction of power	Intercalation stress	Moderate	Low	Low
	Reduced electrode porosity	Mechanical degradation	Wearout	Increased diffusion resistance, reduction of capacity, reduction of power	Dimensional changes in electrode	Moderate	Low	Low
Anode (Current Collector)	Lithium plating and dendrite growth on anode surface	Chemical reaction	Wearout	Can cause short circuit if dendrites puncture separator	Charging the battery at low temperatures or high rates	Low	High	Low
	Free copper particles or copper plating	Chemical corrosion reaction and dissolution	Wearout	Increased resistance, reduction of power, reduction of current density	Overdischarge of the battery	Low	High	Low
Cathode (Active Material)	Thickening of solid electrolyte interphase layer	Chemical reduction reaction and deposition	Wearout	Increased charge transfer resistance, reduction of capacity, reduction of power	Chemical side reactions between lithium, electrode, and solvent	High	Low	High
	Particle fracture	Mechanical stress	Overstress	Reduction of capacity, reduction of power	Intercalation stress	Moderate	Low	Low

Figura 21 estratto di una tabella FMMEA relativa all'analisi di rischio di batterie agli ioni di Li [23]

Interessante è anche il progetto Stabalid [24] che nasce con l'obiettivo di proporre un nuovo standard definendo la metodologia più appropriata per effettuare test su batterie agli ioni di Litio stazionarie.

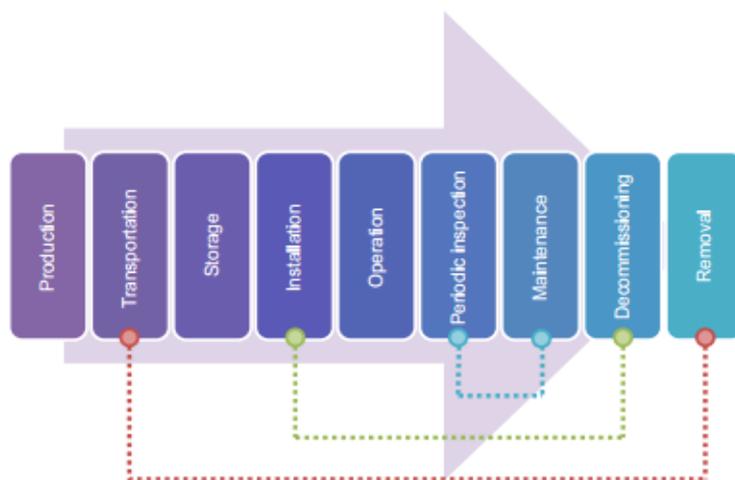
L'analisi di rischio si compone di quattro stadi:

1. *Identificazione dei rischi che possono manifestarsi in ciascuna fase della vita di una batteria.* Il primo stadio dell'analisi di rischio consiste nella identificazione dei rischi che possono sorgere durante il ciclo di vita della batteria: i rischi vengono valutati e distinti in diverse categorie come mostra la Figura 22.



**Figura 22 Rischi/pericoli divisi in categorie [24]**

2. *Valutazione qualitativa dei rischi individuati nelle diverse fasi di vita di una batteria* (gli stadi del ciclo di vita di una batteria sono mostrati in Figura 23).



**Figura 23 Stadi del ciclo di vita di una batteria [24]**

3. *Suggerimenti di misure da prendere per la riduzione dei rischi.* Una volta effettuata una valutazione complessiva sui rischi vengono proposte adeguate misure per ridurre la probabilità e/o la severità dei rischi, indipendentemente dalla loro classificazione (livello accettabile, tollerabile o intollerabile). Sicuramente un'attenzione maggiore viene data ai rischi classificati come tollerabili o

intollerabili in quanto le misure che vengono suggerite hanno lo scopo di portare il livello dei rischi tollerabili o intollerabili a quello di accettabili.

4. *Valutazione qualitativa dei rischi in seguito all'implementazione delle misure suggerite.* Una volta definite le misure per la riduzione dei rischi è necessaria una nuova valutazione del livello di severità e probabilità che questi possano manifestarsi. Quindi ciascun evento indesiderabile è nuovamente classificato come accettabile, tollerabile o intollerabile. Questa procedura è iterativa e ci si arresta solo quando tutti gli eventi indesiderabili siano classificati come tollerabili.

La Figura 24 mostra una sequenza della metodologia appena descritta, mettendo in rilievo ciascuno step dell'analisi di rischio.

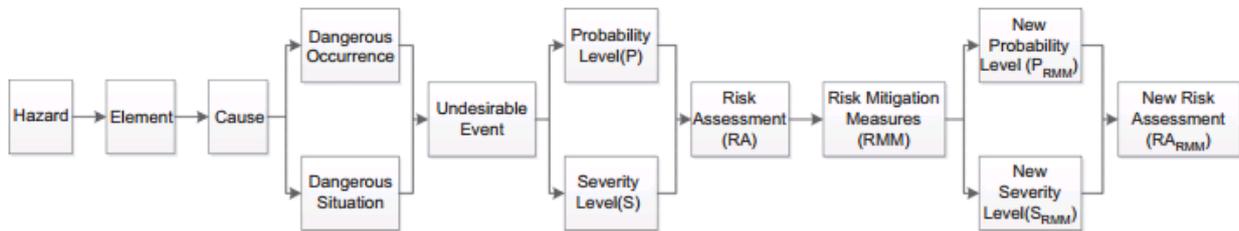


Figura 24 Schema riassuntivo della metodologia di analisi secondo il progetto STABALID [24]

Nonostante l'approfondita indagine sulle modalità di guasto associate alle batterie Li-ione, una carenza dell'approccio presentato in STABALID (Figura 25) è l'assenza di una lista delle possibili cause che portano agli eventi indesiderabili riportati nelle tabelle prodotte: infatti nella colonna "Cause" sono contenuti gli scenari di guasto della cella che comportano ("causano") direttamente il danno ("Undesirable event"), e in questo senso sì, sono la "causa" del "danno", ma nell'ottica dei guasti della cella questi scenari rappresentano le modalità di guasto, di cui sarebbe interessante individuare le cause.

Hazard	Element	Causes	Dangerous occurrence	Dangerous situation	Undesirable event	P	S	RA	RMM	P <sub>RMM</sub>	S <sub>RMM</sub>	RA <sub>RMM</sub>
Mobile or rotary component	EESUs fans	Rotational behaviour of the fans while functioning	Rotary component	People in proximity	Cuts and other injuries	3	2	Tolerable	RMM23RMM35	2	2	Acceptable
Sharp or cutting objects	Container or module	Cutting metallic parts of the container or modules are accessible and non-protected	Shock against a sharp object	People in proximity	Cuts and other injuries	3	2	Tolerable	RMM14	2	2	Acceptable
Flammable substances	Cell	Electrolyte leakage and inflammation	Battery or module fire	People in proximity	Burnt	2	3	Tolerable	RMM15RMM16	1	3	Acceptable
				Equipment in proximity	Fire propagation	2	4	Intolerable		1	4	Tolerable

Figura 25 Estratto di una tabella relativa all'identificazione e valutazione dei rischi nello stadio operativo (progetto STABALID) [24]

La FMEA in cui si impiega una logica induttiva, che dai potenziali meccanismi di guasto di un componente (condizioni particolari) giunge sino agli effetti che questi possono comportare sul sistema intero (condizioni generali) risulta, quindi, la tecnica migliore ai fini del nostro studio: è una tecnica che consente una lettura delle problematiche più diretta e semplice.

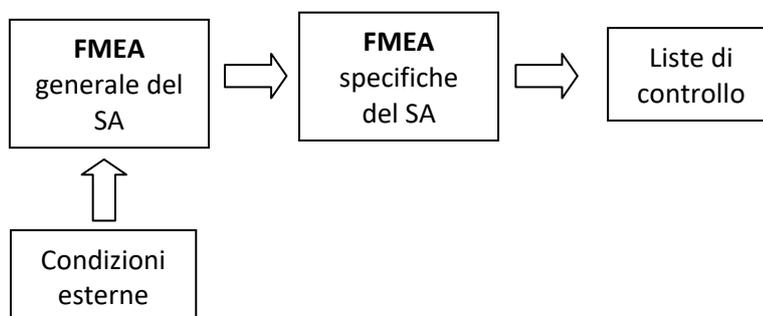
L'analisi FMEA viene svolta compilando una tabella (Tabella 7) costituita da 7 colonne come di seguito illustrato:

Tabella 7 Esempio di tabella FMEA

Modalità di guasto	Cause	Conseguenze	Azioni migliorative	P	M	R
-	-	-	-	-	-	-

in cui **P** è la probabilità, **M** è la severità e **R** è il rischio relativo alla modalità di guasto analizzata. Per ciascuna modalità di guasto s'individuano le possibili cause che la determinano e le conseguenze che il guasto ha sul funzionamento del sistema stesso e sulle persone e gli oggetti presenti nelle vicinanze. Le tabelle FMEA contengono inoltre una colonna in cui si suggeriscono possibili azioni migliorative finalizzate alla prevenzione e/o protezione degli/dagli incidenti individuati. Naturalmente, come per tutte le tecniche di identificazione degli incidenti, anche la FMEA non si può mai ritenere un sistema completo ed esaustivo, ma deve essere sempre aperto e pronto ad includere nuovi scenari incidentali, nuove modalità di guasto e nuove cause, che possono essere via via essere rilevate in base all'esperienza o, meno frequentemente, in base a nuovi modelli teorici.

Nell'ottica di un miglioramento generale, si è pensato di utilizzare i risultati della FMEA per incrementare il livello di sicurezza anche di tutte le operazioni e le attività connesse all'intero ciclo di vita delle batterie, quali il trasporto, lo stoccaggio, le fasi di manutenzione ecc. Si propone di realizzare questo ad esempio elaborando delle check-list basate sulle cause dei diversi guasti individuate durante la FMEA per ciascuna fase operativa. Ad esempio considerando la fase di trasporto dato che la temperatura elevata è riconosciuta causa di diversi malfunzionamenti, fino alla thermal runaway, la checklist richiederà la verifica di tutti i dispositivi di protezione dal calore (solare o dovuto a incendi) e di controllo della temperatura (sistema di condizionamento termico, ecc.). Queste liste di controllo dipenderanno in maniera sostanziale dalle particolari condizioni operative e dagli strumenti adottati (mezzo di trasporto, condizioni di trasporto, procedure di verifica e manutenzione, ecc.) e quindi andranno definite nei dettagli insieme agli operatori coinvolti (ditta di trasporto, di manutenzione, e così via); in questa fase sono state soltanto previste nella procedura generale, mentre la loro impostazione verrà eseguita nell'eventuale seguito della ricerca. Si ritiene, ad ogni modo, che questa struttura "integrata" dell'analisi di rischio applicata ai sistemi di accumulo elettrochimico rappresenti uno strumento innovativo e molto efficace per migliorare la sicurezza nell'utilizzo di tali sistemi. In Figura 26, si riporta uno schema riassuntivo della metodologia proposta.



**Figura 26 Schema riassuntivo della metodologia proposta**

### 2.5.1 Descrizione del Sistema di Accumulo di riferimento

L'impianto di riferimento [25] che è stato scelto per applicare la procedura di analisi di rischio sopra descritta è quello che alimenta la funicolare di San Vigilio, che collega Bergamo bassa con Bergamo alta. La particolarità della Funicolare di San Vigilio è quella di essere costituita da una sola vettura, pertanto, non avendo un contrappeso, si ha che l'azionamento elettrico dell'impianto deve fornire potenza ed energia nella fase di trazione ed assorbirne nella fase di frenatura: questa particolarità rende l'impianto ideale per l'introduzione di un accumulo elettrochimico stazionario.

L'accumulo è posto all'interno di una stanza sotterranea, ventilata e che garantisce una temperatura ambiente variabile tra 15 e 20 °C sia d'inverno che di estate.

Il sistema è costituito da 480 celle EIGC020, suddivise in 10 moduli da 48 celle ciascuno; i moduli realizzati per l'autotrazione sono stati opportunamente modificati per l'uso in condizioni statiche.

In Figura 27 è riportata la tabella relativa alla composizione chimica della cella EIGC020 elaborata in ENEA [26] integrando la scheda di sicurezza fornita dal produttore. Sono elencati i costituenti di ciascun componente della cella, informazioni che hanno una notevole rilevanza al fine di sviluppare un'accurata analisi di rischio del sistema.

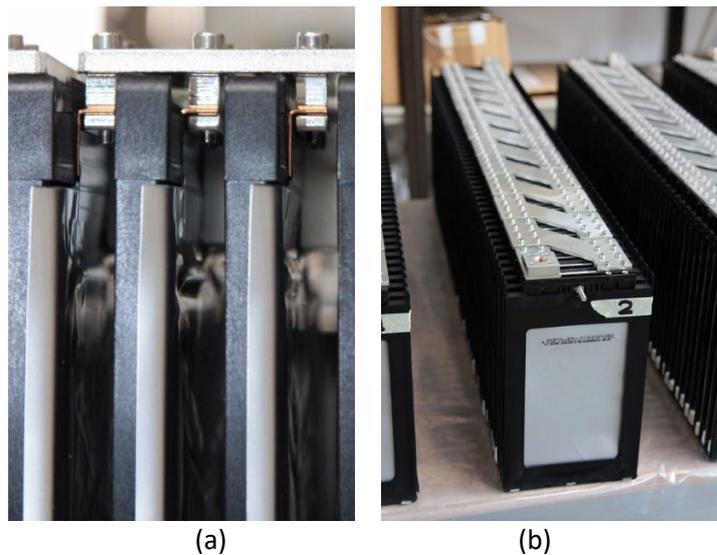
Le celle pouch rappresentano un eccellente modo di ridurre il peso e i costi. Tuttavia, se da una parte è vero che l'eliminazione della custodia in metallo consente una riduzione del peso e una maggiore efficienza nella gestione dello spazio in un modulo, questo tipo di celle presenta comunque una bassa resistenza meccanica. Per questo motivo il modulo deve essere realizzato in modo tale da proteggere le celle che contiene dalle sollecitazioni meccaniche, prestando attenzione anche alla presenza di eventuali spigoli attivi che potrebbero forare le celle stesse. Inoltre l'esposizione di una cella a bustina ad elevata umidità o ad alta temperatura può ridurre sensibilmente la durata delle sue prestazioni.

		Composizione chimica della cella EIG C020. Fonte: SDS EIG			Ipotesi composizione chimica completa cella EIG C020		
COMPONENTE	COSTITUENTI	PRODOTTO CHIMICO	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE	PRODOTTO CHIMICO	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE
Elettrodo positivo	materiale attivo (composto di intercalazione)	Li(MnNiCo)O <sub>2</sub>	?	20 – 50%	Li(MnNiCo)O <sub>2</sub>	182442-95-1	20 – 50%
	collettore di corrente	Al (metallo espanso)	7429-90-5	2 – 10%	Al (metallo espanso) o in lamina sottile	7429-90-5	2 – 10%
Elettrodo negativo	materiale attivo	C	7440-44-0	10 - 30	C (carbonio grafitico)	7440-44-0	10 - 30
	collettore di corrente	Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 – 10%	Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 – 10%
Legante (binder)	materiale polimerico	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro		< 5%	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	24937-79-9	< 5%
Elettrolita	soluzione di esafluorofosfato di litio in una miscela di solventi organici EC + EMC	?	?	10 – 20%	LiPF <sub>6</sub>	21324-40-3	10 – 20%
					EC (etilene carbonato)	96-49-1	
					EMC (etilmetil carbonato)	623-53-0	
Altri componenti	Film laminato	Al (Film laminato)	-	N.D.	Al	N.D.	residui
	Additivi brevettati				-	-	-

Figura 27 Composizione chimica delle celle EIG C020 [26]

Le celle sono fornite da Microvett complete di una maschera di plastica che ne assicura il corretto fissaggio ai conduttori delle vie interne e le protegge una ad una da deformazioni ed eventuali urti. La maschera permette il passaggio di un tirante nella sua parte frontale alta e di tre lamierini per bloccare la struttura alla base.

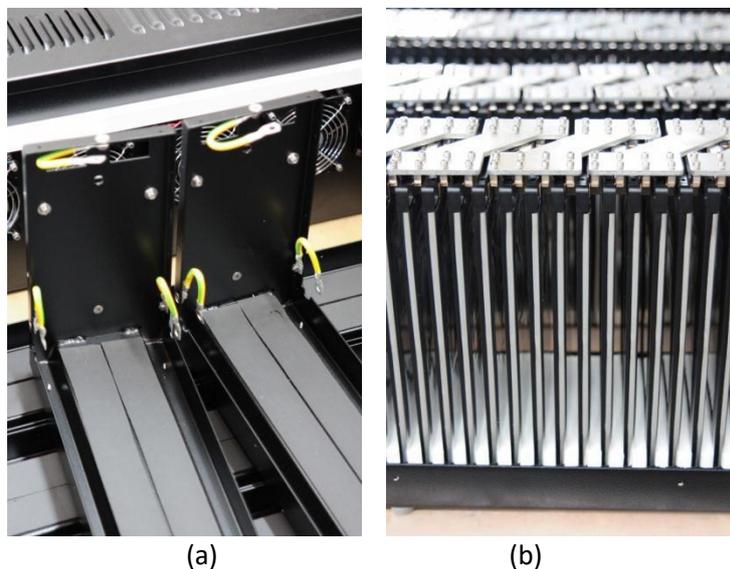
Le singole celle sono state poste ad una distanza di 5 mm l'una dall'altra: in questo modo ci si è assicurati la possibilità della circolazione interna di aria (Figura 28).



**Figura 28 Spaziatura delle singole celle a) vista laterale b) vista frontale**

La base della struttura di contenimento che alloggia tutte le celle è sollevata dal terreno, ma non dispone di fori per il passaggio dell'aria, si vuole infatti evitare l'eventuale ingresso di polveri e di acqua. Il materiale dei collegamenti è rame rivestito in modo da proteggerlo dalla corrosione: si è dimensionata la sezione per una portata continuativa di 350 A.

All'interno sono state inserite una striscia di materiale soffice pensata per smorzare eventuali urti subiti dalle batterie durante il trasporto e delle connessioni elettriche per la messa a terra di tutto il case. Si noti come le celle oltre ad essere separate dai distanziali sono tenute ferme da spugnette che assicurano lo smaltimento termico e facilitano il montaggio dell'insieme che è nel contempo resistente ed elastico (Figura 29).



**Figura 29 Strutture di contenimento a) Base b) Vista laterale con le celle**

Una delle superfici laterali del case ospita i ventilatori ( che richiedono 24 W totali per contenitore) mentre l'altra superficie laterale e la copertura superiore sono state completamente forate per favorire la circolazione dell'aria (Figura 30).

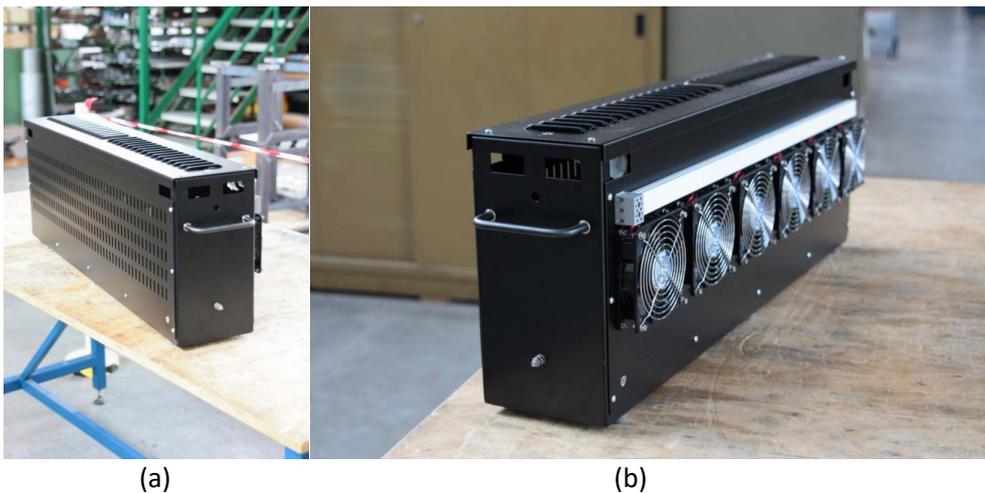


Figura 30 Vista d'insieme del case a) lato forato b) lato con i ventilatori

I fori del coperchio superiore hanno una forma tale da impedire l'ingresso della polvere, sono disposti in modo opposto tra i due lati del contenitore perché nel funzionamento aspirano l'aria (che viene espulsa dai ventilatori e non soffiata all'interno): in questo modo si minimizza l'influenza reciproca dei fori sui flussi d'aria.

Nel locale di Bergamo i moduli sono disposti sugli scaffali e posti in serie secondo lo schema riportato in Figura 31.

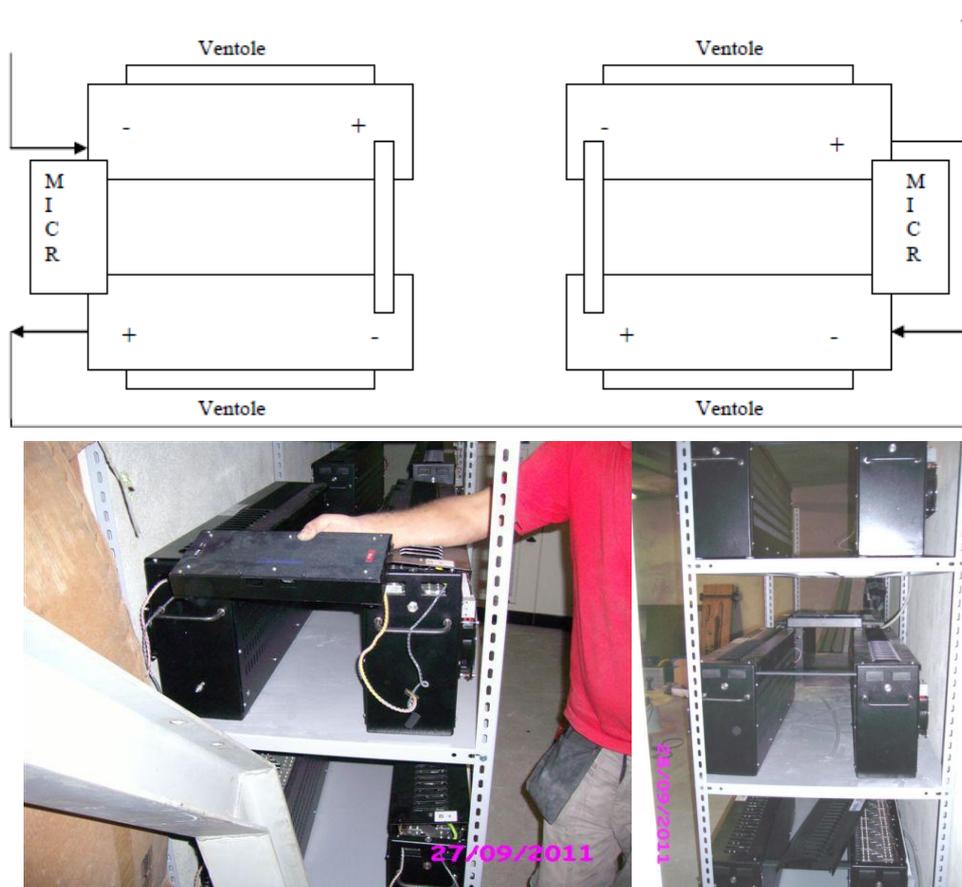
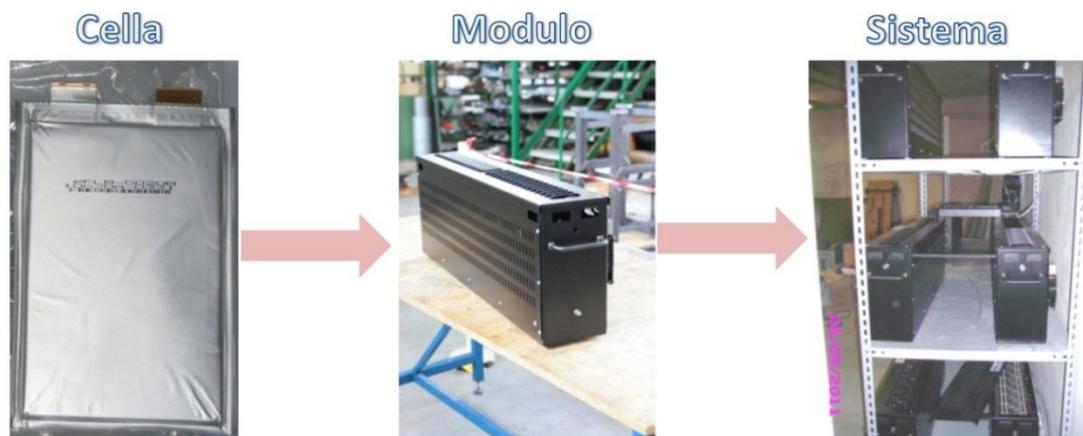


Figura 31 Disposizione delle batterie nel locale di Bergamo

## 2.5.2 Applicazione della procedura al Sistema di Accumulo di riferimento

La procedura d'analisi descritta sopra deve, quindi, essere applicata alla singola cella pouch per poi essere estesa al modulo (costituito da 48 celle) ed infine al sistema complessivo (costituito da 10 moduli) secondo lo schema illustrato in Figura 32.

In questa fase la compilazione delle tabelle non prevede il riempimento delle caselle relative alle azioni migliorative e ai dati quantitativi (P, M, R).



**Figura 32** Decomposizione del sistema di accumulo di riferimento ai fini della applicazione di una analisi FMEA.

### Analisi FMEA della singola cella

In Tabella 8 è riportata l'analisi FMEA di una cella agli ioni di Litio EiG C020, la cui composizione chimica è mostrata in Figura 27. In questo caso le conseguenze del guasto sono malfunzionamenti della cella stessa o danni alle persone e alle strutture nelle vicinanze.

**Tabella 8** Analisi FMEA di una cella pouch EiG C020

Modalità di guasto	Cause	Conseguenze	Azioni migliorative	P	M	R
Reazione di riduzione chimica e deposizione all'anodo.	Reazioni chimiche parassite tra litio, elettrodo e solvente.	Incremento della resistenza al trasferimento di carica. Riduzione della capacità. Riduzione della potenza.				
Degradazione meccanica della grafite (anodo).	Cambiamenti dimensionali nell'elettrodo.	Incremento della resistenza al trasferimento di carica. Riduzione della capacità. Riduzione della potenza.				
Reazione chimica di corrosione o dissoluzione del Cu (collettore di corrente).	Sovra-scarica della cella.	Incremento della resistenza. Riduzione della potenza. Riduzione della densità di corrente.				

Reazione di riduzione chimica e deposizione al catodo.	Reazioni chimiche parassite tra litio, elettrodo e solvente.	Incremento della resistenza al trasferimento di carica. Riduzione della capacità. Riduzione della potenza.				
Degradazione meccanica del $\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$ .	Cambiamenti dimensionali nell'elettrodo.	Incremento della resistenza alla diffusione. Riduzione della capacità. Riduzione della potenza.				
Decomposizione dell'elettrodo alimentata termicamente.	Sovraccarica della cella o cortocircuito.	Riduzione della capacità.				
Corrosione chimica dell'Al (collettore di corrente).	Sovraccarica della cella.	Incremento della resistenza. Riduzione della potenza. Riduzione della densità di corrente.				
Foro nel separatore.	Formazione di dendriti o schiacciamento esterno della cella.	Elevata generazione di calore dovuta all'effetto Joule. Rigonfiamento del contenitore della cella. Riduzione drastica del voltaggio.				
Fusione del separatore (PVDF) indotta termicamente.	Elevata temperatura interna della cella	Impossibilità di caricare o scaricare la cella.				
Reazione chimica di corrosione dei terminali.	Involontario cortocircuito dei terminali.	Elevata generazione di calore dovuta ad effetto Joule. Rigonfiamento dell'involucro della cella. Drastica riduzione del voltaggio.				
Riduzione dell'elettrolita in ioni Li e formazione di prodotto solido.	Reazioni chimiche parassite tra litio, elettrodo e solvente.	Riduzione della capacità.				
Riduzione della concentrazione di Sali ( $\text{LiPF}_6$ ) dovuta a reazione di riduzione chimica e deposizione.	Reazioni chimiche parassite tra litio, elettrodo e solvente.	Incremento della resistenza alla diffusione.				
Reazione chimica di decomposizione del solvente (EC, EMC).	Elevata temperatura esterna o sovraccarica della cella.	Incremento della resistenza alla diffusione. Thermal runaway.				

Deformazione del contenitore (multistrato di Al e materiali plastici) della cella	Oggetti taglienti o affilati. Sporgenza metallica.	Perdita della protezione della cella e possibili aggressioni esterne.				
Esplosione della cella	Venting (*) del contenitore della cella non correttamente dimensionato	Pericolo di propagazione dell'incendio. Danni ad oggetti e persone nelle vicinanze.				
Rilascio di sostanze cancerogene o gas asfissianti	Reazione di fuga termica (la cella può raggiungere la thermal runaway in caso di condizioni anormali come: sovraccarica della cella, carica dopo una sovraccarica, cortocircuito esterno o interno della cella)	Asfissia e intossicazione di persone nelle vicinanze.				
Rilascio di polvere di carbone	Reazione di fuga termica (la cella può raggiungere la thermal runaway in caso di condizioni anormali come: sovraccarica della cella, carica dopo una sovraccarica, cortocircuito esterno o interno della cella)	Contaminazione delle attrezzature.				
Incendio della cella	Reazione di fuga termica (la cella può raggiungere la thermal runaway in caso di condizioni anormali come: sovraccarica della cella, carica dopo una sovraccarica, cortocircuito esterno o interno della cella)	Scottature di persone nelle vicinanze. Propagazione del fuoco con danni alle attrezzature.				
Rilascio di elettrolita	Reazione di fuga termica (la cella può raggiungere la thermal runaway in caso di condizioni anormali come: sovraccarica della cella, carica dopo una sovraccarica, cortocircuito esterno o interno della cella). Mancato funzionamento del sistema di venting con conseguente innalzamento della pressione.	Intossicazione di persone nelle vicinanze e corrosione di attrezzature.				

(\*) Lo sfiato della cella consiste in un rilascio di gas in eccesso attraverso un'area specifica dello stesso contenitore della cella pouch (ossia del multistrato di Al e plastica)

**Analisi FMEA su un modulo**

L’analisi FMEA su un modulo batteria (Tabella 9) al momento può essere svolta solo parzialmente considerando la mancanza d’informazioni relative al funzionamento del BMS (Battery Management System) collegato al modulo stesso.

In questo caso le conseguenze dei guasti sono solamente relative ai danni causati su attrezzature e persone nelle vicinanze.

**Tabella 9 Analisi FMEA su un modulo**

Modalità di guasto	Cause	Conseguenze	Azioni migliorative	P	M	R
Rilascio di sostanze cancerogene o gas asfissianti.	Shock. Oggetti taglienti o affilati. Surriscaldamento dovuto a malfunzionamento o rottura delle ventole. Elevato voltaggio (dall’esterno o a causa della rottura del caricatore). Elevata corrente. Radiazione elettromagnetica. Incremento della temperatura del modulo indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore). Cortocircuito interno.	Asfissia e intossicazione di persone nelle vicinanze.				
Rilascio di polvere di carbone.	Shock. Oggetti taglienti o affilati. Surriscaldamento dovuto a malfunzionamento o rottura delle ventole. Elevato voltaggio (dall’esterno o a causa della rottura del caricatore). Elevata corrente. Radiazione elettromagnetica. Incremento della temperatura del modulo indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore). Cortocircuito interno.	Contaminazione delle attrezzature.				
Incendio del modulo.	Oggetti taglienti o affilati. Surriscaldamento dovuto a malfunzionamento o rottura delle ventole. Elevato voltaggio (dall’esterno o a causa	Scottature di persone nelle vicinanze. Propagazione del fuoco con danni alle attrezzature.				

	della rottura del caricatore). Elevata corrente. Cortocircuito interno. Incremento della temperatura del modulo indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore).				
Rilascio di elettrolita.	Surriscaldamento dovuto a malfunzionamento o rottura delle ventole. Elevato voltaggio (dall'esterno o a causa della rottura del caricatore). Radiazione elettromagnetica. Incremento della temperatura del modulo indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore) con conseguente thermal runaway. Cotocircuito interno.	Intossicazione di persone nelle vicinanze e corrosione di attrezzature.			
Accumulo d'acqua nel contenitore del modulo.	Umidità.	Shock elettrico delle persone in contatto con la batteria.			
Deformazione o rottura del contenitore del modulo.	Vibrazioni o shock. Oggetti taglienti o affilati. Sporgenza metallica.	Perdita della protezione del modulo e possibili aggressioni esterne.			
Indebolimento del contenitore del modulo.	Presenza di animali infestanti nel contenitore. Esposizione a sabbia e polvere.	Perdita della protezione contro aggressioni esterne.			
....	....	....			

### Analisi FMEA sul Sistema d'Accumulo

L'analisi del sistema (Tabella 10), come nel caso del modulo, può essere svolta solo parzialmente a causa delle scarse informazioni sul sistema di gestione delle batterie e sull'ambiente nel quale sono disposti i pacchi batteria (non si hanno informazioni relativamente alla presenza di dispositivi di sicurezza, di uscite di emergenza, sistemi antincendio...).

**Tabella 10 Analisi FMEA sul Sistema d'Accumulo**

Modalità di guasto	Cause	Conseguenze	Azioni migliorative	P	M	R
Rilascio di sostanze cancerogene o gas asfissianti.	Cortocircuito interno di un array di moduli. Elevato voltaggio dall'esterno. Elevata corrente dall'esterno . Rottura del caricatore. Incremento della temperatura del sistema indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore).	Asfissia e intossicazione di persone nelle vicinanze.				
Rilascio di polvere di carbone.	Cortocircuito interno di un array di moduli. Elevato voltaggio dall'esterno. Elevata corrente dall'esterno. Rottura del caricatore. Incremento della temperatura del sistema indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore).	Contaminazione delle attrezzature.				
Incendio del sistema.	Cortocircuito interno di un array di moduli. Rottura del sistema di soppressione delle fiamme. Elevato voltaggio dall'esterno. Elevata corrente dall'esterno. Rottura del caricatore. Incremento della temperatura del sistema indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore). Fulmine che può danneggiare i componenti elettronici.	Scottature di persone nelle vicinanze. Propagazione del fuoco con danni alle attrezzature.				
Rilascio di elettrolita.	Cortocircuito interno di un array di moduli. Elevato voltaggio dall'esterno. Elevata corrente dall'esterno. Rottura del caricatore. Incremento della temperatura del sistema indotto da fenomeni esterni (incendio o sorgente di calore).	Intossicazione di persone nelle vicinanze e corrosione di attrezzature.				
Accumulo di acqua	Umidità.	Shock elettrico				

nei moduli.		delle persone in contatto con la batteria.			
Indebolimento dei contenitori dei moduli.	Presenza animali infestanti sugli scaffali che ospitano i moduli. Esposizione a sabbia e polvere.	Perdita della protezione contro aggressioni esterne.			
....	.....	.....			

### 3 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata sviluppata una procedura generale per la identificazione degli scenari di pericolo associati all'impiego di sistemi di accumulo elettrochimico di energia.

L'analisi critica delle principali e più comuni tecniche di identificazione degli incidenti, ha portato ad individuare la FMEA come tecnica ottimale (ma non l'unica possibile) da impiegare in particolare per lo studio del sistema di accumulo stesso. Considerando che in generale la cella più 'debole' è quella che determina le *performance* dell'intera batteria si rende necessaria un'analisi delle condizioni dell'intero sistema a partire dalle singole celle che lo costituiscono: la tecnica FMEA è stata quindi applicata ad un SA di riferimento partendo dall'analisi della singola cella, che è stata poi estesa al singolo modulo ed infine al Sistema complessivo. Si è riscontrato come, a seconda di diversi parametri da specificare caso per caso, quali gli obiettivi sensibili selezionati, ovvero gli specifici bersagli di interesse suscettibili di danno, il contesto esterno nel quale il SA si inserisce (tipo e caratteristiche dell'impianto di utilizzo), e così di seguito, questa tecnica necessita di una specifica fase di adattamento al particolare sistema analizzato. Questa sua facile adattabilità ne consente, a seguito di ulteriori adattamenti, anche l'impiego nelle diverse fasi del ciclo di vita del sistema di accumulo (stoccaggio, trasporto, fase operativa, installazione, ecc.). Allo stesso tempo, nell'ottica di un miglioramento generale del livello di sicurezza dell'intera attività operativa nella quale l'utilizzo del SA si inserisce, risulta opportuno integrare la FMEA con altre tecniche di identificazione, quale ad esempio la *check-list analysis*. A valle di tali considerazioni ne è derivata la definizione di una procedura generale di analisi di rischio, che può essere adattata in maniera semplice ed efficace a qualunque sistema di interesse.

Naturalmente, come sempre per queste tecniche, ma in particolare in questo caso come si è visto, quello sviluppato è un sistema "aperto" che deve essere continuamente aggiornato a seguito di nuove informazioni disponibili, ad esempio circa le modalità di guasto delle celle, le procedure operative di installazione/manutenzione, il sistema alimentato, ecc.

Infine si osserva che la banca dati alla base della procedura proposta (FMEA), non è stata qui ultimata, ma che richiederebbe ulteriore lavoro per la sua formulazione completa (pur sempre con i limiti appena ricordati sopra), ed in particolare beneficerebbe dei risultati degli altri studi e delle prove in corso di svolgimento sempre nell'ambito del Progetto C.5 "Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico" presso la stessa ENEA. Oltre a ciò, come ulteriore sviluppo, in base alla struttura della procedura proposta, le diverse voci presenti nelle tabelle della FMEA possono servire successivamente anche per l'applicazione delle altre tecniche coinvolte, quali la *check-list analysis*, per aumentare il livello di sicurezza delle attività "accessorie" quali il trasporto, lo stoccaggio e l'installazione, nella individuazione dei più opportuni sistemi di prevenzione e protezione per ciascuna di tali fasi.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. Principles of risk analysis: decision making under uncertainty. Charles Yoe, CRC press, 2012.
2. Overview of industrial risk assessment (ECENA)  
[http://web.iitd.ac.in/~arunku/files/CEL899\\_Y13/Industrial%20Risk%20Management\\_Overview.pdf](http://web.iitd.ac.in/~arunku/files/CEL899_Y13/Industrial%20Risk%20Management_Overview.pdf).
3. AIChE-CCPS, "Guidelines for Hazard Evaluation Procedures", 3<sup>rd</sup> Edition (2008), Wiley Interscience, New York.
4. W.G. Schneeweiss, "The fault tree method", LiLoLe-Verlag (1999), GmbH, Hagen, Germany.
5. C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R.T. Long, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Technology & Engineering (2011), pp. 46-48.
6. P. Kurzweil, K. Brandt, "Secondary batteries-Lithium rechargeable systems", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009), Germany.
7. D. Linden, T.B. Reddy, Handbook of Batteries (1995), McGraw Hill Publishing.
8. K. Xu, "Secondary batteries-Lithium rechargeable systems | Electrolytes: Overview", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources , Adelphi (2015), MD, USA.
9. S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvart-Moynot, F. Huet, "Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review", Journal of Power Sources, 306 (2016), pp. 178-192.
10. S. Tobishima, "Secondary batteries-Lithium rechargeable systems – Lithium-ion | Thermal runaway", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009), pp. 409-417.
11. [http://www.faa.gov/about/office\\_org/headquarters\\_offices/ash/ash\\_programs/hazmat/aircarrier\\_info/media/battery\\_incident\\_chart.pdf](http://www.faa.gov/about/office_org/headquarters_offices/ash/ash_programs/hazmat/aircarrier_info/media/battery_incident_chart.pdf)
12. IEEE 1725: "Standard for Researchable Batteries for Cellular Telephones" June 10, 2011.
13. "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria", Part III, Section 38.3: Fifth Revised Edition, United Nations, New York and Geneva.
14. UL 1642: Standard for Safety for Lithium Batteries. Fifth Edition, Published on Mar. 13, 2012
15. IEC 62133-2 about safety requirement for portable battery cells.
16. IEC 62660 about batteries for EV/HEV applications : 62660-1 : performances and 62660-2 : reliability.
17. IEC 61427 about secondary cells and batteries for renewable energy storage.
18. ISO 12405 about test specifications for Lithium-ion traction battery packs and systems in Electric Vehicles.
19. [http://www.mpoweruk.com/lithium\\_failures.htm](http://www.mpoweruk.com/lithium_failures.htm).
20. P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, "Safety mechanisms in lithium-ion batteries", Journal of Power Sources, 155 (2006), pp. 401–414.
21. Q. Wanga, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, Chen, C., "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", Journal of Power Sources, 208 (2012), pp. 210-224.
22. <https://ecs.confex.com/ecs/imlb2016/webprogram/Paper75866.html>.
23. C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, M. Pecht, "A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries", Journal of Power Sources, 297 (2015), pp. 113-120.
24. F.J. Soares, L. Carvalho, I.C. Costa, J.P. Iria, J.-M. Bodet, G. Jacinto, A. Lecocq, J. Roessner, B. Caillard, O. Salvi, "The STABALID project :Risk analysis of stationary Li-ion batteries for power system applications", Reliability Engineering and System Safety, 140 (2015), pp. 142–175.
25. M. Pasquali, F. 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.
26. Di Bari "Hazard evaluation di celle Litio-ione ed elaborazione di un modello di raccolta dati per Safety Review di sistemi di accumulo" Report RdS/2012/095.

## 5 Appendice: curriculum scientifico del gruppo di lavoro

*Roberto Bubbico* è professore associato presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza". È membro dei Consigli d'Area di Ingegneria Chimica e di Ingegneria della Sicurezza della stessa Facoltà, e membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in Ingegneria Chimica e dei processi. Dall'anno accademico 2003-2004 tiene il corso di Sicurezza degli Impianti Chimici nell'ambito dei corsi di Laurea magistrale in Ingegneria Chimica e Ingegneria della Sicurezza e protezione; dal 2013 tiene anche il corso di Impianti dell'industria di processo, nell'ambito del corso di Laurea in Ingegneria della Sicurezza.

Dal 2004 al 2011 è stato membro del Comitato Esecutivo della Society for Risk Analysis – Europe (SRA-E), di cui è stato Presidente nel biennio 2007-2009. È membro della European Technology Platform on Industrial Safety (ETPIS). Dal 2005 è membro del gruppo di coordinamento della Piattaforma Tecnologica Italiana sulla Sicurezza Industriale (PTISI), e rappresentante italiano presso la corrispondente Piattaforma Europea (ETPIS). Svolge attività di revisore per diverse riviste scientifiche internazionali e per diversi convegni internazionali (ESREL 2008, 1st Int. Conf. RACR 2007, IChEAP, CISAP, SRA-Europe Annual Conference 2005-2007, ecc.). Le principali linee di ricerca hanno riguardato diversi settori, e in particolare la sicurezza negli impianti chimici, lo scambio termico con sistemi avanzati, la fluidodinamica industriale e gli impianti biotecnologico-alimentari. L'attività scientifica svolta è testimoniata da oltre 140 lavori scientifici pubblicati su riviste o atti di convegni prevalentemente internazionali. È stato/è responsabile o ha partecipato a diversi progetti di ricerca, sia istituzionali che finanziati da altri enti pubblici o privati, a livello sia nazionale che europeo.

*Carla Menale* è assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza". Ha conseguito la laurea di primo livello in Ingegneria chimica e dei processi nel 2009, e quella magistrale in Ingegneria chimica e dei processi nel 2012 con voto finale di 110/110. Ha conseguito, inoltre, il titolo di dottore di ricerca in ingegneria chimica e dei processi il 26/02/2016 con il massimo dei voti. Le esperienze di ricerca riguardano lo scambio termico con nanofluidi con particolare riferimento ai fenomeni di erosione ed corrosione, l'ottimizzazione di sistemi di raffreddamento per batterie al litio in autoveicoli elettrici e sistemi di storage elettrici.

*Viviana Greco* è laureanda in Ingegneria chimica presso la Facoltà di Ingegneria civile e industriale dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza", dove sta svolgendo una tesi sulla sicurezza delle batterie a litio-ione.