



Ricerca di Sistema elettrico

Studio sulla caratterizzazione dei vari livelli di protezione di sistemi di accumulo litio- ione per uso automotive, mediante “Layer Of Protection Analysis (LOPA)”

M. Schiavetti, T. Pini, F. D’Errico, M. Carcassi

STUDIO SULLA CARATTERIZZAZIONE DEI VARI LIVELLI DI PROTEZIONE DI SISTEMI DI ACCUMULO LITIO-IONE PER USO AUTOMOTIVE, MEDIANTE “LAYER OF PROTECTION ANALYSIS (LOPA)”

M. Schiavetti, T. Pini, F. D’Errico, M. Carcassi (Università di Pisa – DICI)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: D

Progetto: 14 – Mobilità elettrica sostenibile

Obiettivo: Sicurezza accumulo al litio

Responsabile del Progetto: Antonino Genovese

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “*Applicazione delle tecniche di analisi di rischio (HAZOP) per la tecnologia Litio-ione nelle applicazioni auto motive*”

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

Responsabile scientifico Marco Carcassi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DEL SISTEMA ANALIZZATO.....	5
2.1 DESCRIZIONE DELLA CELLA ELEMENTARE.....	5
2.1.1 <i>Elettrodo negativo (ANODO)</i>	6
2.1.2 <i>Elettrolita</i>	7
2.1.3 <i>Separatore</i>	7
2.1.4 <i>Elettrodo positivo (CATODO)</i>	7
2.1.5 <i>Collettori di corrente</i>	8
2.1.6 <i>Struttura della cella</i>	8
2.1.7 <i>Funzioni di sicurezza della singola cella</i>	8
2.2 MODULO BATTERIA.....	9
2.2.1 <i>sistema di asportazione del calore</i>	9
2.2.2 <i>Posizionamento dei moduli a bordo veicolo</i>	11
2.3 BMS (BATTERY MANAGEMENT SYSTEM).....	12
2.4 RICARICA DI UN VEICOLO ELETTRICO.....	13
2.4.1 <i>Livello 1</i>	13
2.4.2 <i>Livello 2</i>	14
2.4.3 <i>DC FAST Charging</i>	14
2.4.4 <i>Inductive charging</i>	14
2.4.5 <i>Dumb and Smart stations</i>	14
3 ANALISI STORICA DEGLI INCIDENTI.....	16
3.1 MODI DI GUASTO DI UNA BATTERIA AL LITIO.....	19
3.1.1 <i>Abuso termico</i>	19
3.1.2 <i>Abuso meccanico</i>	20
3.1.3 <i>Abuso elettrico</i>	20
3.2 SOSTANZE EMESSE DA UNA BATTERIA NMC IN CASO DI INCIDENTE.....	21
4 METODOLOGIA HAZOP.....	25
4.1 SCOPO DELLA PRESENTE ANALISI HAZOP.....	26
4.2 IDENTIFICAZIONE DELLE PARTI E DEI PARAMETRI DI RIFERIMENTO.....	26
4.3 APPLICAZIONE DELLE PAROLA GUIDA PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE DEVIAZIONI.....	27
4.4 PRESENTAZIONE DELLE SCHEDE DI VALUTAZIONE UTILIZZATE PER L'ANALISI HAZOP.....	27
4.5 SEVERITÀ DEL DANNO.....	28
4.6 SCHEDE ANALISI HAZOP.....	28
5 RISULTATI HAZOP.....	40
6 LAYER OF PROTECTION ANALYSIS (LOPA).....	42
7 RISULTATI (LOPA).....	47
8 CONCLUSIONI.....	48
8.1 CONSIDERAZIONI DERIVANTI DALL'ANALISI STORICA DEGLI INCIDENTI.....	48
8.2 CRITICITÀ.....	48
9 ABBREVIAZIONI, ACRONIMI E DEFINIZIONI.....	50
10 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	52

Sommario

Il presente documento riassume la metodologia ed i risultati di un'analisi di pericoli effettuata attraverso applicazione di un'analisi HAZOP alle batterie litio-ione del tipo NMC applicate all'automotive.

Lo scopo dello studio è quello di individuare le fenomenologie di base che possono produrre sequenze incidentali potenzialmente pericolose (incendio, esplosione e rilascio tossico).

Gli studi sono stati effettuati prendendo a riferimento l'unità cella nelle sue fasi di utilizzo, anche ai fini della caratterizzazione dei vari livelli di protezione Layer of Protection Analysis (LOPA). Lo studio terrà conto della presenza dei sistemi elettronici di gestione e controllo come il Battery Management System (BMS).

1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato in data 23 dicembre 2016 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale 2015-2017 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale. ENEA ha stipulato un accordo di collaborazione con l'Università di Pisa per quanto attiene all'Area D, Progetto 14. "MOBILITÀ ELETTRICA SOSTENIBILE", Linea di ricerca A "Tecnologie e infrastrutture di ricarica (in particolare veloce) di veicoli elettrici, dimensionamento in funzione della diffusione della mobilità elettrica", Attività A3: "Sicurezza accumulo al litio".

Pertanto, sulla base delle attività previste dal Progetto 14, i temi da sviluppare nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e "Università di Pisa", riguardano l'applicazione delle tecniche di analisi di rischio (HAZOP) per la tecnologia Litio-ione nelle applicazioni auto motive.

Prendendo a riferimento una cella Litio-ione commerciale, sono state individuate le deviazioni dal normale funzionamento dei parametri significativi del processo nelle varie fasi di utilizzo (carica, stoccaggio e scarica), con l'intenzione di identificare cause e conseguenze allo scopo di verificare i diversi livelli di protezione, anche tenendo conto della presenza del BMS.

In particolare, prendendo a riferimento l'unità cella nelle sue fasi di utilizzo, sono state individuate le fenomenologie di base che possono produrre sequenze incidentali potenzialmente pericolose (incendio, esplosione e rilascio tossico). Le sequenze incidentali individuate sono state poi caratterizzate attraverso l'inclusione dei vari livelli di protezione attraverso l'applicazione della Layer of Protection Analysis (LOPA).

2 Descrizione del sistema analizzato

Il sistema oggetto di analisi è un modulo batterie agli ioni di litio di tipo NMC per uso automotive.

La cella è l'unità elementare di cui si compone ogni sistema di batterie. Un modulo è costituito da un insieme di celle elementari connesse in configurazioni serie/parallelo per raggiungere il voltaggio/ la capacità voluta ed incluse in un unico involucro, "modulo", dotato di circuiteria per la trasmissione dei parametri elettrici e termici. Il sistema completo, batterie o pacco batterie, è l'insieme di più moduli, connessi in serie e/o parallelo, gestiti da un sistema di controllo e protezione, generalmente denominato BMS (Battery Management System). La sicurezza dell'intero sistema e la tipologia di eventi indesiderati che lo stesso potrebbe trovarsi a fronteggiare sono dipendenti sia dalle caratteristiche elettrochimiche della cella impiegata sia dalle caratteristiche del sistema di gestione del pacco nonché dalle caratteristiche di impiego del sistema.

I seguenti paragrafi descrivono il tipo di cella, la disposizione all'interno del pacco batterie e i requisiti di sicurezza presi a riferimento per il sistema di gestione (BMS).

2.1 Descrizione della cella elementare

Le celle del sistema preso a riferimento per lo studio sono denominate "NMC", acronimo derivante dal tipo di catodo impiegato (Nickel, Manganese, Cobalto).

La cella nel suo complesso è composta [1] da un anodo di grafite, un catodo di ossidi metallici (Lithium Cobalt Manganese Nickel Oxide - LiMnNiCoO_2) e un elettrolita che consiste in una soluzione di Litio esafluorurofosfato (LiPF_6) dissolto in una miscela di solvente organico Ethylene Carbonate (EC) + Ethymethyl Carbonate (EMC). Completano il sistema un collettore di corrente in rame per l'anodo in grafite, un collettore di corrente in alluminio per il catodo ed un separatore costituito da un film di Polivinildenfluoruro (PVDF).

Il principio generale di funzionamento di una cella Litio-ione dove gli ioni di litio vengono intercalati all'anodo/catodo durante la carica/scarica è riportato in Figura 1.

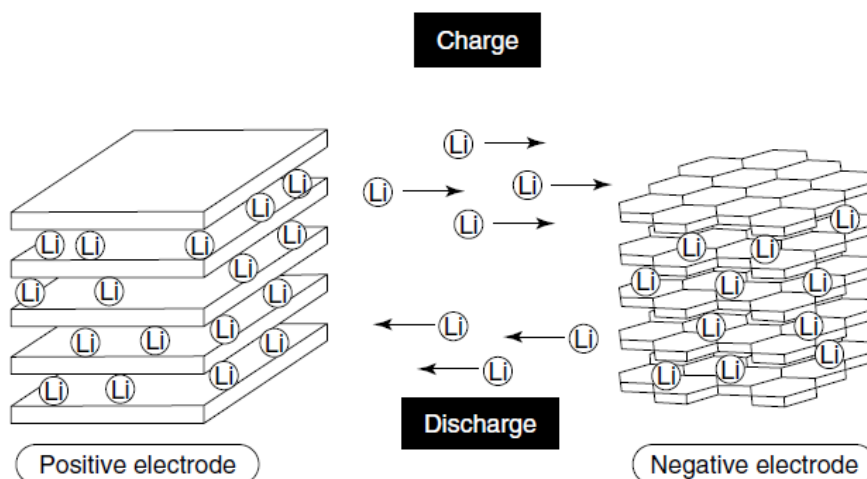


Figura 1. Schema del principio di funzionamento di una batteria a ioni di litio

Durante la scarica gli ioni di litio si de-intercalano dall’elettrodo negativo, attraversano l’elettrolita migrando verso l’elettrodo positivo, dove si intercalano, cioè si inseriscono nei vuoti della struttura cristallografica dell’ossido. Il processo inverso avviene in fase di carica. In Figura 2 viene raffigurata una rappresentazione della struttura cristallina dell’anodo e del catodo.

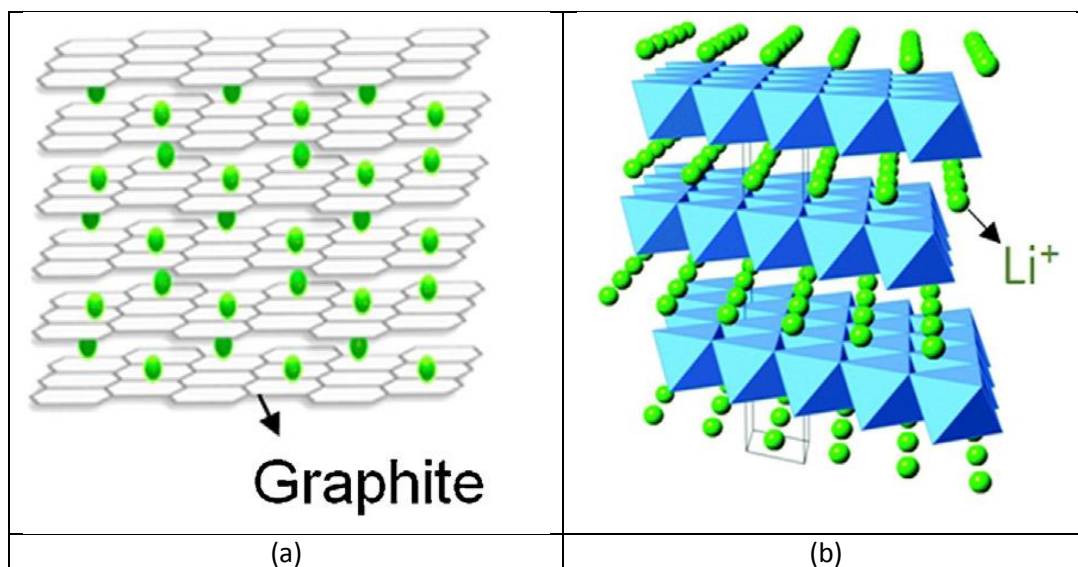


Figura 2. Rappresentazione della struttura cristallina dell’anodo (a) e del catodo (b)

2.1.1 Elettrodo negativo (ANODO)

L’elettrodo negativo è costituito da grafite nella quale vengono intercalati gli ioni di litio (Figura 2(a)). 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 all’interno degli strati fino ad una composizione teorica pari a LiC_6 . L’utilizzo della grafite può influenzare la scelta dell’elettrolita in quanto alcuni solventi organici hanno la tendenza a co-intercalarsi con il litio nella struttura della grafite causando esfoliazione e decomposizione dell’elettrolita. Questi fenomeni sono limitati dalla formazione di uno strato di passivazione, denominato SEI (Solid Electrolyte Interphase). L’impiego di carbonato di etilene (EC) forma alla prima carica uno strato SEI stabile sulla grafite, che limita efficacemente la decomposizione dell’elettrolita e l’esfoliazione degli strati di grafite. La composizione, lo spessore, la morfologia e la compattezza del SEI influenzano significativamente le performance della batteria.

2.1.2 Elettrolita

L'elettrolita garantisce la conduzione ionica tra i due elettrodi e si compone di un composto ionico (sale) disciolto in un solvente liquido. Il sale utilizzato è esafluorofosfato di litio (LiPF_6) disciolto in una soluzione di Carbonato di etilene (EC) e Etilmetilcarbonato (EMC). La seguente Tabella 1 riporta le caratteristiche dell'elettrolita impiegato [2]

Tabella 1. Caratteristiche delle sostanze impiegate come elettrolita

Electrolyte Component	CAS Registry Number	Molecular Formula	Melting Point	Boiling Point	Vapor pressure (torr)	Flash Point	Auto-Ignition Temperature	Heat of Combustion
Ethylene Carbonate (EC)	96-49-1	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	38°C	243°	0.02 at 36°C	145°C	465°C	-17.2 kJ/ml -4.1 kcal/ml
Ethyl-Methyl Carbonate (DMC)	616-38-6	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	4°C	90°C	18 at 21°C	18°C	458°C	-15.9 kJ/ml -3.8 kcal/ml

2.1.3 Separatore

Il separatore è costituito da una membrana di Polyvinilidene Fluoride. La funzione principale del separatore è quella di costituire una barriera di separazione ed isolamento elettrico tra anodo e catodo, per prevenire il contatto tra i materiali che costituiscono l'elettrodo ed impedirne il cortocircuito. Ha tuttavia una struttura microporosa per garantire il passaggio degli ioni di Litio per diffusione durante la carica e la scarica.

2.1.4 Elettrodo positivo (CATODO)

Il catodo è costituito da un ossido di Litio Nickel Manganese Cobalto (NMC), le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 2 [3] ed il profilo di scarica caratteristico è riportato in Figura 3.

Tabella 2. Caratteristiche rappresentative del catodo [3]

Composto	Composizione cristallina	Capacità specifica [mAh/g] (1- teorica 2- sperimentale 3- tipica delle celle commerciali)	Capacità volumetrica [mAh/cm ³] (1- teorica 2- tipica celle commerciali)	Voltaggio medio [V]
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	Stratificata	1- 280 2- 160 3- 170	1- 1333 2- 600	3.7

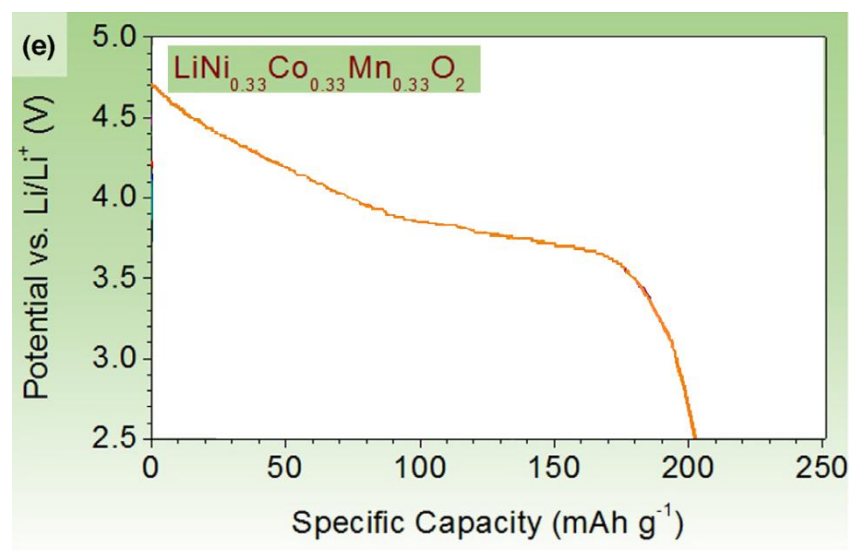


Figura 3. Tipico profilo di scarica del catodo in Ossido di Litio Nickel Manganese Cobalto

2.1.5 Collettori di corrente

Le batterie agli ioni di litio prevedono un collettore di corrente in alluminio al catodo e un collettore di corrente di rame all'anodo. Il ruolo del collettore di corrente è quello di trasferire corrente uniformemente in tutta la cella al materiale attivo, di fornire supporto meccanico per lo stesso e di costituire un punto meccanico di collegamento per il trasferimento di corrente alla cella.

2.1.6 Struttura della cella

La cella è costruita sovrapponendo strati alternati di elettrodi (Figura 4(a)).

Nella batteria oggetto del presente studio vengono impiegate celle tipo pouch in quanto rappresentano un eccellente modo di ridurre il peso e i costi. Gli involucri sono costituiti da un multistrato di alluminio e materie plastiche comunemente definito "coffee bag" (Figura 4(b)) per analogia con i contenitori delle cialde di caffè. La sostituzione della custodia in metallo con quella del tipo descritto consente una riduzione del peso e una maggiore efficienza nella gestione dello spazio in una batteria, ma nello stesso tempo comportano una riduzione della resistenza meccanica.

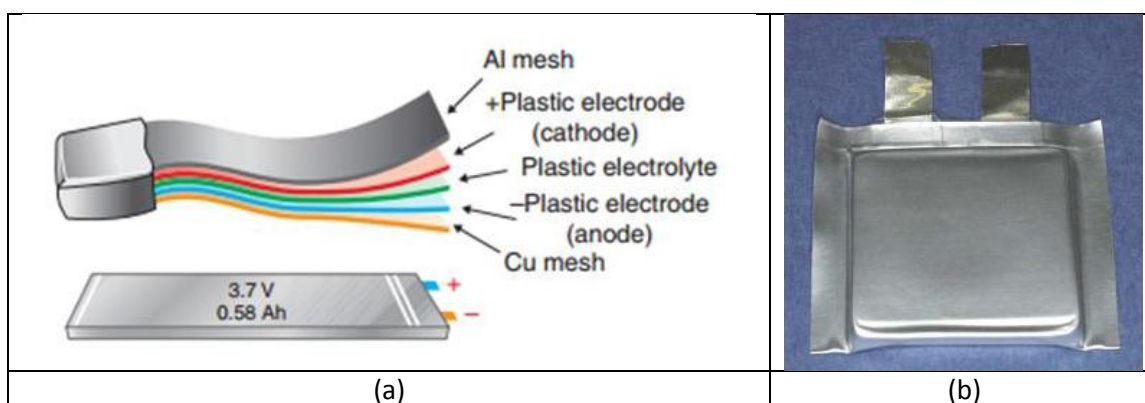


Figura 4. Configurazione a bustina (punch cell) di una cella a ioni di litio

2.1.7 Funzioni di sicurezza della singola cella

Ogni singola cella è equipaggiata dei seguenti dispositivi di sicurezza

- Sistema di venting: il case della cella ha delle saldature di superficie ridotta che si aprono al raggiungimento di una determinata pressione interna facendo sfogare i gas che si accumulano durante l'evaporazione dell'elettrolita a seguito di un evento indesiderato evitando che la pressione interna alla cella superi tale soglia.
- Separatore attivo: il separatore al raggiungimento di un limite di temperatura superiore inizia a fondersi riducendo la propria porosità ed inibendo il passaggio di ioni. In questo modo il separatore blocca la reazione interna alla cella al raggiungimento di una determinata temperatura. La validità dell'efficacia del separatore nell'espletare la descritta funzione di sicurezza è stata messa in dubbio in recenti pubblicazioni per celle di alta capacità utilizzate su sistemi con voltaggio superiore ai 12 V [67]
- Limitatori di corrente: all'interno o appena all'esterno delle celle sono spesso installati dei fusibili che provvedono ad interrompere il collegamento elettrico al raggiungimento di determinate correnti sfruttando le caratteristiche fisiche (coefficiente di espansione) del materiale. Il dispositivo disconnette la cella permanentemente ed una volta intervenuto va sostituito.

Tra le funzioni di sicurezza della singola cella non viene considerato per la presente analisi il Current Interrupt Device (CID). Questo meccanismo consiste in una protezione fisica che, in caso di sviluppo di gas interno alla cella con incremento della pressione, disconnette fisicamente la cella dal circuito esterno

aprendo un contatto. Il dispositivo è installato direttamente all'interno delle celle ma non è pertinente per le "pouch cells" dove la pressione si scarica sul "coffee bag" provocandone il rigonfiamento.

2.2 Modulo batteria

Il modulo batteria è costituito da 78 celle connesse in serie [4], controllate da un sistema di gestione (BMS). Le caratteristiche del modulo batteria sono riportate in Tabella 3 [4].

Tabella 3. Caratteristiche del pacco batteria

Caratteristiche	Unità di misura	Valore
Capacità nominale	Ah	40
Energia nominale	kWh	11.5
Voltaggio nominale	V	288.6
Voltaggio massimo	V	327.6
Voltaggio minimo	V	249.0
C-rate in scarica continua a 20°C		5
C-rate in scarica alternata a 20°C		10
C-rate in carica continua a 20°C		2
Intervallo di temperatura in ricarica	°C	0 - 45
Intervallo di temperatura in scarica	°C	-20 - 60
PESO (senza case, connessioni elettriche e accessori)	kg	89

Il modulo batteria oggetto di analisi, rappresentato in Figura 5, ha un contenitore di dimensioni fisiche molto maggiori rispetto a quelle ipoteticamente utilizzate in un applicazione automotive dove gli spazi liberi verranno con tutta probabilità ridotti al minimo per massimizzare l'utilizzo degli spazi a disposizione. In un applicazione automotive inoltre la capacità potrà essere aumentata utilizzando più moduli collegati in parallelo. Indipendentemente dalle dimensioni fisiche effettive il sistema sarà comunque dotato di un sistema per l'asportazione del calore prodotto durante l'utilizzo.



Figura 5. Foto del modulo batteria oggetto di analisi

2.2.1 sistema di asportazione del calore

Il sistema di asportazione del calore ha un ruolo molto importante nel mantenimento delle condizioni operative all'interno della finestra di stabilità delle batterie [5]. Esistono diversi sistemi ad aria (con aspirazione diretta dall'esterno o attraverso un circuito secondario), o a liquido utilizzato o nel primario o nel secondario o entrambe). I sistemi con prelievo diretto dell'aria ambiente sono dipendenti dalla temperatura esterna e potrebbero non riuscire a mantenere le temperature del pacco all'interno delle specifiche di progetto nel caso di alte temperature ambiente, mentre possono comunque essere forniti di

resistenze per il riscaldamento dell'aria a temperature basse. Questi sistemi, a meno di non essere forniti di specifiche funzioni di deumidificazione, forniscono un apporto continuo di umidità all'interno dei moduli.

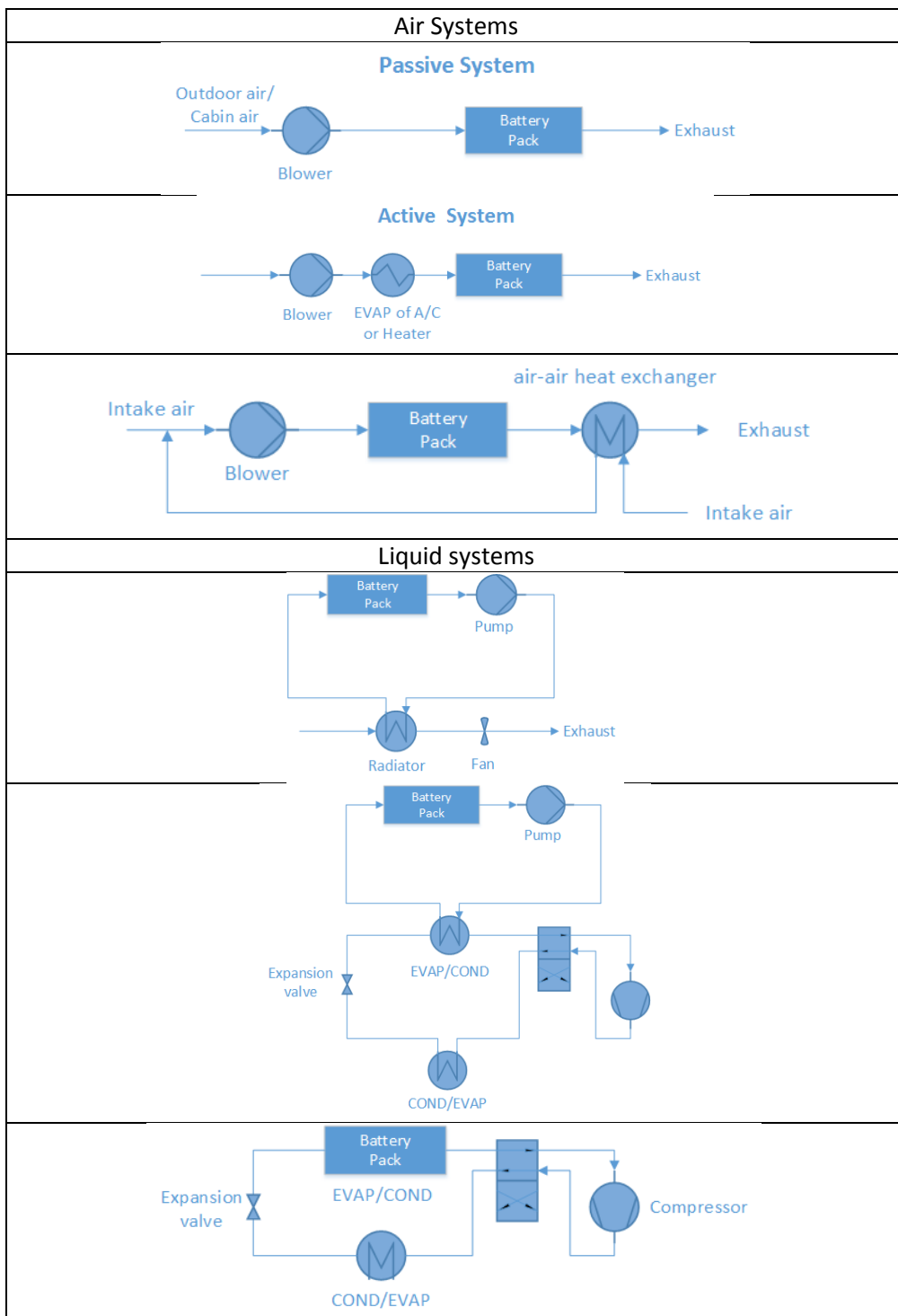


Figura 6. Schemi di funzionamento dei principali circuiti di raffreddamento dei moduli batteria [5]

I sistemi di refrigerazione a liquido sono molto più efficienti nel mantenere il pacco all'interno dell'intervallo di temperatura di progetto, ma sono molto più complessi e nel caso di rottura o perdita dal circuito refrigerante possono portare all'ingresso di umidità all'interno del modulo.

2.2.2 Posizionamento dei moduli a bordo veicolo

Uno studio della NFA (National Fire Protection Agency) riporta il posizionamento delle batterie all'interno di vari modelli di veicoli elettrici ed ibridi [6].

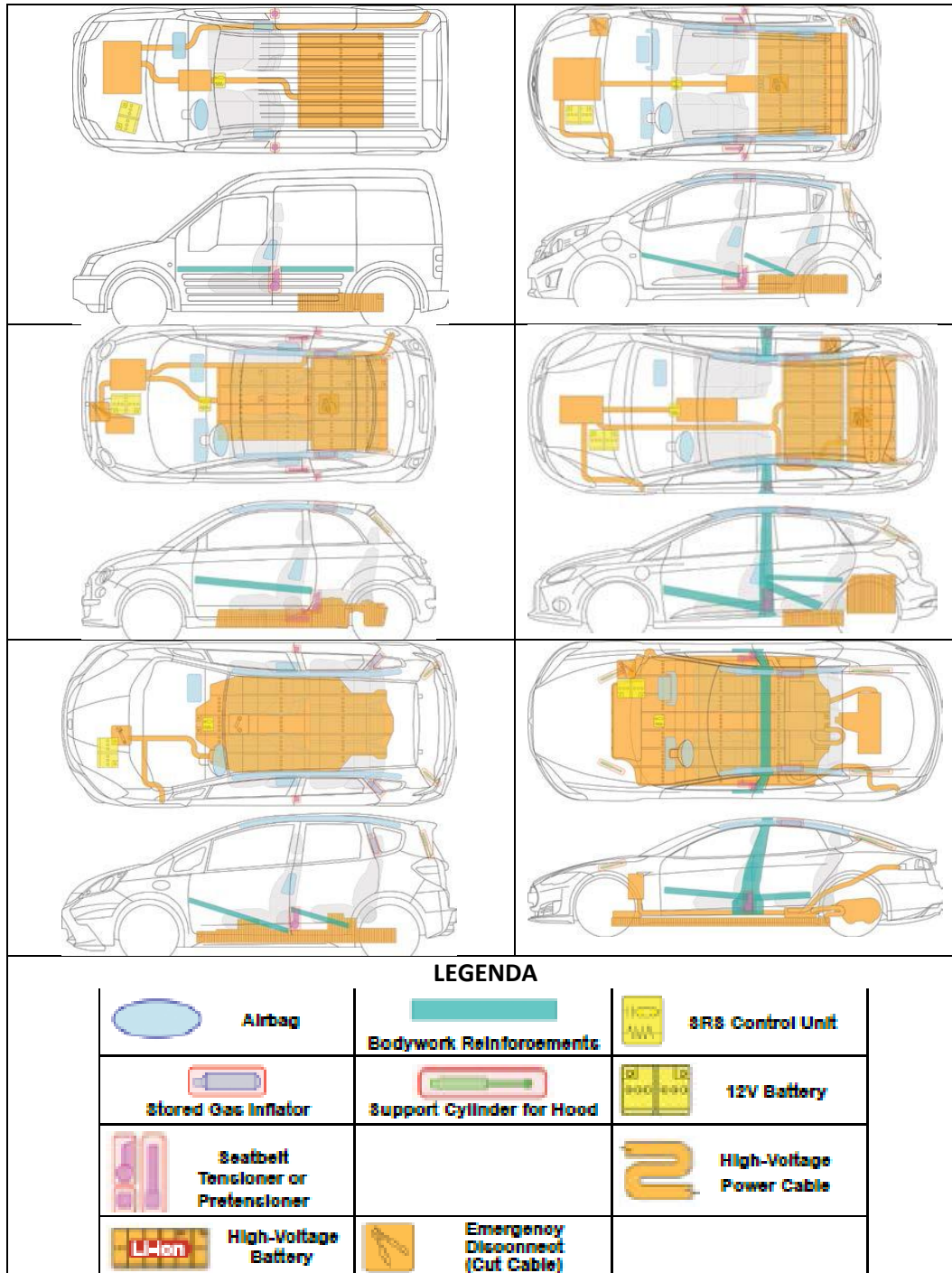


Figura 7. Posizionamento dei pacchi batteria su diversi autoveicoli elettrici [6]

Tutti i modelli di automobili elettriche incluse nello studio riportano un posizionamento dei pacchi batterie sotto la scocca dell'auto come riportato in Figura 7 per diversi tipi di auto.

Il presente studio considera dunque tale posizionamento nella ricerca di possibili cause di eventi indesiderati (urti, abusi meccanici etc.).

2.3 BMS (Battery Management System)

Un elemento importante per la gestione e l'impiego in sicurezza del sistema di accumulo è costituito dal sistema di gestione della batteria (BMS). Il sistema di gestione oltre a prevedere il controllo dei principali parametri di funzionamento (temperatura e tensione di tutte le celle) mantenendoli all'interno dei parametri operativi, incorpora una serie di funzioni "di sicurezza" avendo la possibilità di disconnettere il modulo al superamento di determinati parametri di lavoro. Il BMS comprende non solo il monitoraggio e la protezione del sistema delle batterie, ma anche metodi per ottimizzare le prestazioni e prolungare la vita delle stesse. Questo si esplica sostanzialmente nella funzione di bilanciamento o equalizzazione delle celle. Non tutte le celle nascono perfettamente uguali, e durante il funzionamento possono trovarsi nelle condizioni di lavorare a temperature diverse, questo comporta una differenza nella scarica delle celle, dove alcune si scaricano più di altre. Celle che si scaricano più di altre possono, al raggiungimento della scarica massima del pacco batterie, andare in sovra scarica, mentre quelle che si sono scaricate meno possono andare in sovra carica al momento della ricarica del pacco.

Durante la carica o la scarica possono essere implementate azioni atte a riportare tutte le celle allo stesso stato di carica. L'equalizzazione è molto importante anche dal punto di vista della sicurezza in quanto le celle abusate sia in carica che in scarica oltre a subire una riduzione della vita utile e della capacità, perdono stabilità avendo maggiori probabilità di entrare in un feedback positivo di temperatura (thermal runaway) in caso vengano abusate.

I sistemi di gestione possono essere progettati seguendo diverse filosofie e ridondanze di sicurezza, di seguito vengono descritte le funzioni di sicurezza del BMS preso a riferimento nell'analisi.

L'architettura di base del circuito di monitoraggio "BMS" è costituita da 6 schede trasmettenti "TX", costituite da due circuiti che monitorano ognuno 3 celle, autoalimentandosi da esse, da un'unità ricevente "RX", un sensore isolato di corrente ed il software di gestione.

La singola unità "TX" è un modulo di lettura ed equalizzazione in grado di:

- Monitorare singolarmente la tensione e la temperatura di 6 celle;
- Autoalimentarsi dalle stesse celle con basso assorbimento;
- Trasmettere le informazioni all'unità ricevente ;
- Avviare la funzione di bilanciamento energetico "semiattivo".

L'unità ricevente "RX", alimentata a 12-24 V da circuito ausiliario, è in grado di:

- Ricevere le informazioni di tensione e temperatura delle singole celle;
- Campionare la corrente mediante un sensore ad "effetto Hall" isolato collocato sul cavo di potenza (polo positivo) del sistema batterie;
- Rilevare la propria tensione di alimentazione;
- Elaborare i dati ed inviare i risultati sulle linee di comunicazione (tensioni e temperature di tutte le celle, tensione e corrente di pacco, stato di carica "SOC" del pacco, eventuali allarmi di tensione massima o minima di pacco o singola cella, allarmi di temperatura massima e minima, preallarmi di temperatura);
- Controllare la fase di carica effettuata con caricabatterie esterni (mediante segnale passivo optoisolato o attraverso linea di comunicazione dedicata). L'unità è in grado di garantire la ricarica a corrente costante fino ad un potenziale di circa 4.1 V per poi ridurla progressivamente fino a zero quando una qualsiasi delle celle raggiunge 4.2 V o quando la tensione totale del pacco raggiunge il valore massimo.

Il sistema protegge il pacco batterie nel caso la corrente di carica o la tensione di carica risultino superiori ai limiti di progetto disconnettendo il collegamento.

Il malfunzionamento del sistema di gestione dovrebbe inoltre disconnettere i moduli batterie anche nel caso di malfunzionamento di una delle schede che trasmette i dati del gruppo di 6 celle al BMS quest'ultimo blocca l'erogazione di energia da parte del modulo o la sua ricarica.

2.4 Ricarica di un veicolo elettrico

La ricarica della batteria di un veicolo elettrico viene effettuata utilizzando un sistema chiamato EVSE, Electric Vehicle Supply Equipment. L'EVSE è un sistema di interfaccia tra il veicolo e la rete che permette la ricarica delle batterie in sicurezza per l'utilizzatore: mentre il reale caricatore si trova all'interno del veicolo, il sistema EVSE è composto da cavi, connettori e monitor che mettono in comunicazione la rete elettrica con il veicolo. In Figura 8 è riportato lo schema generale di funzionamento dell'EVSE.

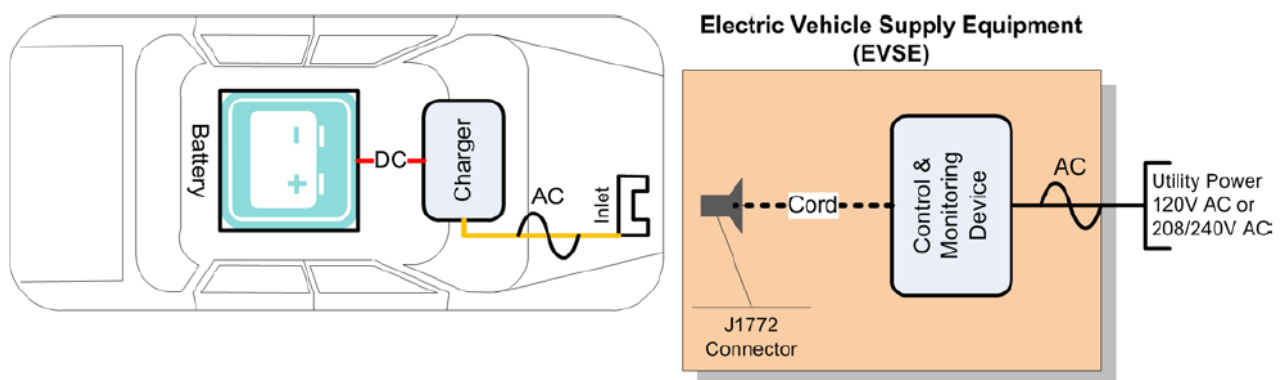


Figura 8. Schema generale del dispositivo di carica di un veicolo elettrico [7]

I sistemi EVSE vengono classificati in 3 categorie, distinte in base alle prestazioni di ricarica (tensione, corrente, potenza):

- Livello 1
- Livello 2
- DC FAST Charging

Gli schemi di funzionamento dei modi di ricarica elencati sono riportati in Figura 9.

Inoltre negli ultimi anni si stanno sviluppando applicazioni, anche automotive, che si basano sulla ricarica per induzione dei pacchi batterie.

2.4.1 Livello 1

Rappresenta la configurazione più semplice in quanto utilizza una connessione da 120 V AC da collegare direttamente alla linea residenziale o commerciale. La corrente di ricarica è 15-20 A e la potenza è di circa 1.4 KW. Un EVSE di livello 1 richiede fino a 20 ore (variabile in funzione della capacità della batteria) per una ricarica completa in quanto fornisce 3/5 miglia di autonomia per ogni ora di ricarica.

Tabella 4. Parametri caratterizzanti un EVSE di livello 1 [8]

Tipo di ricarica	Posizionamento del caricatore	Utilizzo tipico	Interfaccia	Livello di potenza	Tempo di ricarica	Tecnologia dei veicoli
Livello 1 (opportunity) 120 Vac (US) 230 Vac (EU)	A bordo (monofase)	Ricarica a casa o in ufficio	(NEMA5-15R/20R)	1.4 kW(12A) 1.9 kW(20A)	4-11 ore 11-36 ore	PHEVs (5-15 kWh) EVs (16-50 kWh)

2.4.2 Livello 2

EVSE di livello 2 richiede una connessione da 208/240V AC e riduce sensibilmente i tempi di ricarica. Il connettore standard J1772 può fornire fino a 80 A di corrente, per una potenza di 19 kW. La ricarica di un veicolo richiede 3-7 ore in base alla capacità della batteria. Il Livello 2 utilizza elementi progettati per accelerare la ricarica e quindi richiede un’installazione di tipo professionale su un circuito elettrico dedicato.

Tabella 5. Parametri caratterizzanti un EVSE di livello 2 [8]

Tipo di ricarica	Posizionamento del caricatore	Utilizzo tipico	Interfaccia	Livello di potenza	Tempo di ricarica	Tecnologia dei veicoli
Livello 2 (primary) 240 Vac (US) 400 Vac (EU)	A bordo (monofase o trifase)	Stazioni di ricarica pubbliche o private	EVSE dedicato	4 kW(17A) 8 kW(32A) 19 kW(80A)	1-4 ore 2-6 ore 2-3 ore	PHEVs (5-15 kWh) EVs (16-30 kWh) EVs (3-50 kWh)

2.4.3 DC FAST Charging

A differenza degli altri due livelli, il DC fast Charging fornisce energia direttamente alla batteria del veicolo permettendo una ricarica rapida. La corrente viene convertita da AC a DC direttamente nel sistema EVSE dando la possibilità di bypassare il caricatore interno al veicolo. Tipicamente una ricarica fino all’80% si ottiene in 30 minuti. Date le elevate potenza richieste, i DC Fast Charger si trovano in stazioni di ricarica commerciali, analoghe alle stazioni di rifornimento per i veicoli a combustione interna. I due tipi di connettori più utilizzati per effettuare una ricarica rapida sono: CHAdeMO, SAE Combo.

Tabella 6. Parametri caratterizzanti un EVSE di livello 3 (Fast charger) [8]

Tipo di ricarica	Posizionamento del caricatore	Utilizzo tipico	Interfaccia	Livello di potenza	Tempo di ricarica	Tecnologia dei veicoli
Livello 3 (fast) 208-600 Vdc	Fuoribordo (trifase)	Stazioni di ricarica commerciali (stazioni di rifornimento)	EVSE dedicato	50 kW 100 kW	0.4-1 ore 0.2-0.5 ore	EVs (20-50 kWh)

2.4.4 Inductive charging

Una novità introdotta recentemente sul mercato dei caricatori per batterie consiste nella ricarica per induzione. In questo tipo di ricarica non esiste un contatto fisico tra il caricatore e la rete. Le informazioni reperibili in letteratura riguardo questi tipo di caricatori non sono facilmente reperibili e non vengono per questo inclusi nella presente analisi.

2.4.5 Dumb and Smart stations

Le stazioni di ricarica vengono definite “Dumb” o “Smart” in funzione della loro interconnessione con sistemi di controllo che permettono di registrarne i parametri operativi e eseguire operazioni aggiuntive come calcolare il costo della ricarica e permettere di effettuare pagamenti.

Le funzioni di sicurezza non si differenziano tra i due tipi di stazioni, entrambe hanno comunque un protocollo di comunicazione con i dispositivi di controllo dell’auto in ricarica.

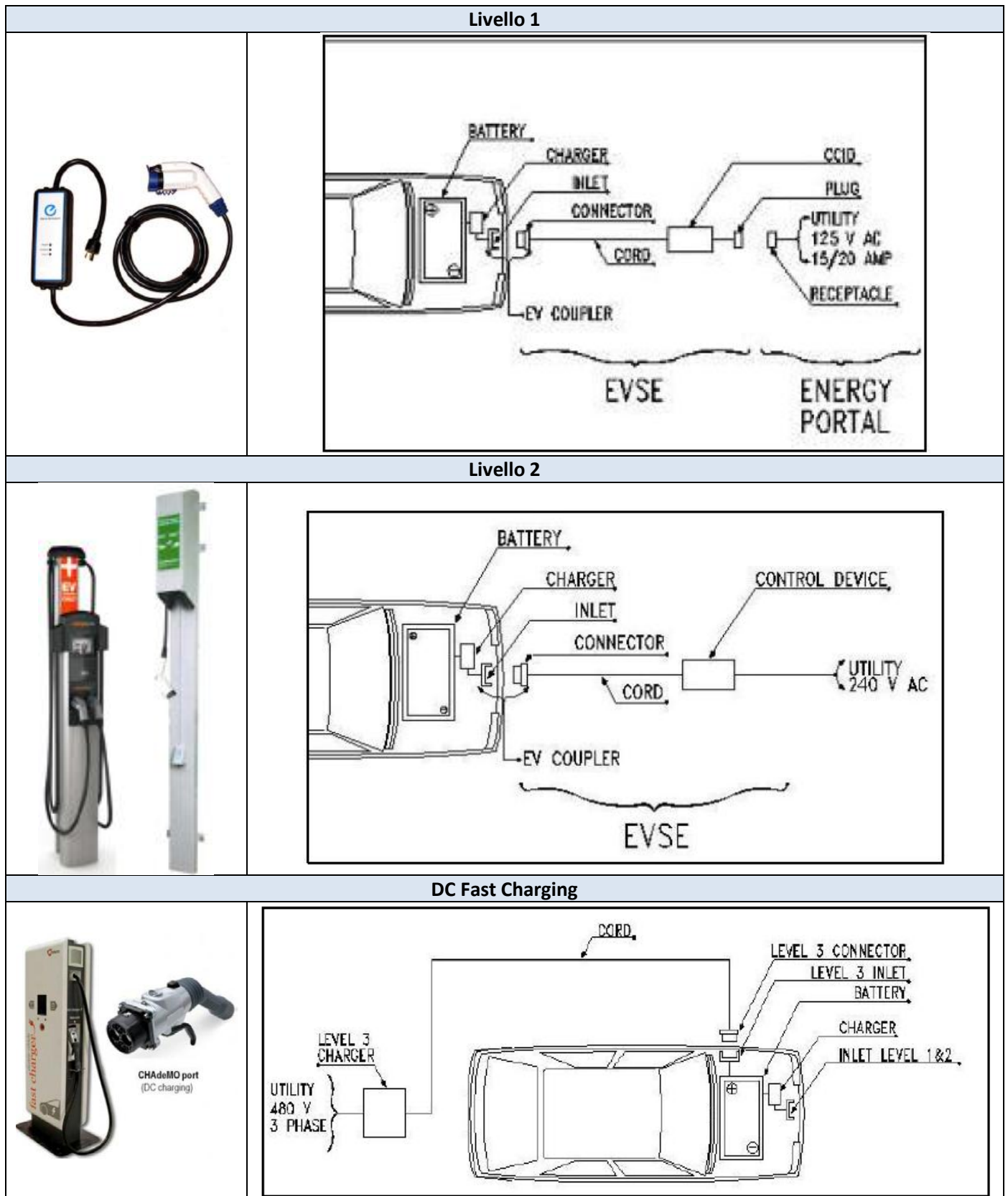


Figura 9. Schemi di funzionamento dei vari livelli di EVSE

3 Analisi storica degli incidenti

Preliminarmente alla conduzione dell'analisi dei pericoli è stata effettuata una ricerca bibliografica atta a fornire un'analisi storica degli incidenti che hanno visto coinvolti:

- In generale i sistemi di accumulo Litio-ione
- Sistemi di accumulo per utilizzo automotive

Per quanto riguarda i sistemi di accumulo litio-ione per applicazioni generiche una fonte ufficiale di eventi occorsi dall'introduzione della tecnologia viene messa a disposizione dall'ente FAA (Federal Aviation Administration) americana [9]. L'elenco include eventi incidentali occorsi nel solo ambito aeroportuale e riporta 154 incidenti avvenuti nell'intervallo di tempo che va dal 1994 ad oggi, tra questi 127 si sono verificati negli ultimi 10 anni, dal 2007 ad oggi.

La difficoltà nell'interpretare ed utilizzare tali dati risiede nella mancanza di informazioni riguardo la tipologia di batteria coinvolta. Molti degli incidenti occorsi nei primi anni di utilizzo delle batterie riguardano batterie con catodo in Litio metallico, che come ampiamente documentato in letteratura hanno cause di guasto diverse e un livello di sicurezza inferiore alle celle con anodo in grafite come quelle analizzate nel presente studio e come la maggior parte delle restanti tipologie ad oggi prodotte che differiscono principalmente per il materiale attivo impiegato al catodo.

Nello specifico delle applicazioni automotive in assenza di un'analisi storica prodotta da organizzazioni riconosciute, si riporta in Tabella 7 una di incidenti documentati da vari siti internet e testate giornalistiche. Solo per alcuni degli incidenti sono disponibili risultati di indagini ufficiali che hanno tentato di individuare la causa dell'evento, anche in questo caso raramente viene indicata la tipologia di batterie ioni-litio coinvolte ed un'indagine accessoria dovrebbe essere condotta con le case costruttrici per identificarle.

Tabella 7. Elenco di eventi incidentali coinvolgenti auto elettriche e ibride

Data	Fonte bibliografica	Descrizione dell'incidente
17 Novembre 2010	10, 11	Circa alle 6 del mattino un fuoco viene identificato sul ponte di trasporto veicoli del traghetto che collega Oslo a Copenaghen. L'intervento dell'impianto sprinkler del traghetto ha spento l'incendio. Nessun ferito. La causa dell'incidente è stata identificata in un cortocircuito nel connettore di una prolunga utilizzata per ricaricare una Nissan Qashqai modificata ad alimentazione elettrica dalla compagnia "A Future EV" alimentandosi da una presa di corrente presente sul ponte della nave.
Aprile 2011	12, 13	Una Zoyte M300 EV operante come taxi prende fuoco a Hangzhou, Cina. L'autista ed i passeggeri lasciano l'abitacolo illesi. L'investigazione dell'incidente addebita la causa dell'evento in un difetto del pacco batteria dovuto alla mancanza di controllo di qualità durante il processo di costruzione e assemblaggio. Secondo gli investigatori i problemi incorsi inclusero la perdita di materiale dalle celle, la perdita di isolamento tra le celle ed il case di alluminio del pacco batterie portando a cortocircuiti tra uno dei pacchi ed involucri protettivi di altre parti e supporti. Il più esteso dei corto circuito ha portato all'ignizione dei sedili posteriori.
Giugno 2011	14, 15, 16	A seguito di un test crash su una Chevrolet Volt quest'ultima ha preso fuoco a 3 settimane dall'avvenuto test. A seguito dell'evento l'NHTSA (National Highway Traffic Safety Administration) ha iniziato a lavorare con le case costruttrici sull'emissione di linee guida per la sicurezza dei passeggeri e dei soccorritori che intervengono a seguito di un incidente dove viene coinvolto un veicolo elettrico.

Novembre 2011	17, 18	Altri test vengono effettuati sulla Chevrolet Volt ed in 2 dei 3 test effettuati si verificano eventi termici, inclusi incendi. A seguito dei test la casa costruttrice rinforza la protezione meccanica intorno ai pacchi batterie e modifica il sistema di raffreddamento per avere maggiori garanzie di asportazione del calore da parte del sistema anche a seguito di una collisione.
Dicembre 2011	19	La Fisker ritira le prime 239 Karmas inviate negli USA per problemi di sicurezza dei pacchi batterie dovuti a possibili perdite di refrigerante. Il produttore dichiarò che alcuni fissaggi delle tubazioni del circuito refrigerante non erano stati posizionati a regola d'arte e che una perdita di refrigerante avrebbe potuto provocare corto circuiti e incendio del pacco batterie.
Aprile 2012	20	Una Chevrolet elettrica prende fuoco durante la ricarica. La causa viene individuata nella sovra carica del pacco batterie.
Maggio 2012	21, 22	Una Fisker Karma prende fuoco coinvolgendo altri 2 veicoli in un garage privato a Fort Bend County, Texas, USA. Gli investigatori concludono che l'incendio è iniziato dalla Karma senza poter identificare le cause dell'incidente, il pacco batterie non sembra comunque aver contribuito.
Maggio 2012	23, 24	Una Nissan GTR impatta contro una BYD e6 utilizzata come taxi a Shenzhen, Cina. L'auto elettrica prende fuoco dopo l'impatto con un albero provocando la morte delle 3 persone a bordo. Gli investigatori cinesi concludono che le fiamme si sviluppano a seguito di corto circuiti sulla linea ad alta tensione che hanno portato all'ignizione di materiale infiammabile dell'auto. Il pacco batterie non è esploso, solo alcune delle celle sono state coinvolte nell'incendio e il 75% delle stesse sono rimaste intatte.
Agosto 2012	25, 26, 27, 28	Una Karma prende fuoco durante il parcheggio a Woodside, California, USA. La causa dell'incendio è stata identificata al di fuori del sistema batterie, in un ventilatore che ha subito un malfunzionamento e surriscaldandosi ha preso fuoco.
Settembre 2012	29	La Chrysler ha temporaneamente ritirato dal mercato 109 Dodge Ram 1500 ibridi e 23 Chrysler Town & Country ibridi dopo che 3 diversi pick-up hanno subito danni a causa del surriscaldamento dei pacchi batteria da 12.9 kW/h. Il produttore ha sostituito i pacchi batteria con celle avente diversa tecnologia al litio.
29 Ottobre 2012	30, 31, 32	A seguito delle inondazioni provocate dalla tempesta "Sandy" una Toyota Prius e 16 Fisker Karmas prendono fuoco mentre sono parcheggiate al Port Newark – Elizabeth Marine Terminal. I veicoli erano stati parzialmente sommersi dall'inondazione provocata dall'uragano. Nel caso della Toyota la casa costruttrice identifica la causa nel contatto dell'acqua salata con il sistema elettrico. Anche nel caso delle Karmas gli ispettori identificano la causa nel danneggiamento provocato dal sale all'interno dell'unità di controllo del veicolo e a corto circuiti provocati dall'azione del sale. Sembra che il corto circuito abbia interessato solo alcuni dei veicoli mentre gli altri sono stati coinvolti nell'incendio originato da quelli adiacenti.
18-21 Marzo 2013	33, 34, 35	Mitsubishi motors riporta 2 eventi incidentali coinvolgenti un'auto elettrica (i-MiEV) e un'auto ibrida Outlander P-HEV. Il produttore delle batterie al litio era lo stesso delle batterie della flotta di Boeing 787 Dreamliner la cui intera flotta era stata tenuta a terra per problemi con le batterie il gennaio dello stesso anno. La batterie della i-MiEV ha preso fuoco nell'impianto di assemblaggio delle batterie a Mizushima mentre era connesso ad un ciclatore il 18 Marzo. Il 21 Marzo il pacco batterie di un Outlander P-HEV si surriscalda e fonde alcune celle durante l'esposizione in un concessionario a Yokohama e dopo che il pacco batterie era stato caricato il giorno precedente. La causa venne identificata con un cambiamento effettuato nel processo di produzione delle batterie dalla casa produttrice. Altri riferimenti individuano la causa dell'incidente nell'alta temperatura ambiente [20].

1 Ottobre 2013	36, 37, 38	Una Tesla modello S prende fuoco dopo aver colpito dei detriti sull'autostrada vicino a Kent, Washington USA. L'autista ha lasciato l'autostrada seguendo le istruzioni del sistema di controllo che gli imponeva di fermare il veicolo, che ha preso fuoco costringendolo ad abbandonare l'auto durante il transito sulla rampa di uscita. L'investigazione della casa produttrice riporta che il danneggiamento al pacco batterie è stato causato da un pezzo di metallo perso da un rimorchio che ha fessurato la protezione metallica (0.64cm) ed uno dei pacchi batterie, aggiungendo che la progettazione del pacco batterie ha impedito l'estensione della combustione agli altri pacchi; l'abitacolo è rimasto illeso. I vigili del fuoco riportano di essere intervenuti più di una volta sul focolare che continuava a riprendere a bruciare dopo lo spegnimento fino a che bucando il telaio hanno applicato acqua direttamente sul pacco batterie.
18 Ottobre 2013	39	Una Tesla modello S esce di strada per l'alta velocità in corrispondenza di una rotonda e prende fuoco dopo aver impattato contro un muro ed un albero.
6 Novembre 2013	33, 40	Una Tesla S prende fuoco durante la marcia sulla strada Interstatale 24 vicino Murfreesboro, Tennessee USA, dopo l'urto accidentale con un gancio di traino perduto sulla strada che ha danneggiato il fondo dell'auto. A seguito dell'incidente, in attesa di una revisione interna, la Tesla ha deciso di estendere la garanzia dell'auto ai danni da incendio e aggiungendo un software che aumenta l'altezza dal suolo durante la guida ad alta velocità.
15 Novembre 2013	41, 42	Una Tesla S prende fuoco durante la ricarica in un garage a Irvine, California USA. L'incendio sembra essere originato dal connettore a muro, dove era connesso l'adattatore. A seguito dell'incidente Tesla ha introdotto un nuovo software che limita la corrente di ricarica e aggiunto un fusibile sull'adattatore.
28 Marzo 2014	43, 44	Una Tesla S prende fuoco durante la sosta in un garage a Toronto CANADA. Il veicolo non era in ricarica e le cause dell'incendio rimangono oscure.
Marzo 2015	17	Un bus elettrico Greenwheel ha preso fuoco durante la marcia a Zhangzhou, Cina. La causa dell'evento viene descritta come un corto circuito esterno.
Marzo 2015	17	Un'auto elettrica Tang Jun brucia spontaneamente a Henan, Cina. La temperatura esterna elevata porta alla combustione del mezzo.
Aprile 2015	17	Un bus elettrico Wu Zhulong prende fuoco durante la carica a Shenzhen, Cina. Il BMS omette di fermare la carica provocando una sovraccarica.
3 Settembre 2015	45	Una Nissan Leaf prende fuoco in strada in Texas, USA. Non sono disponibili maggiori informazioni.
1 Gennaio 2016	46, 47, 48, 49	Una Tesla S prende fuoco durante la ricarica al "Tesla Supercharger" in Norvegia. Lo sviluppo dell'incendio è stato lento e il proprietario ha avuto il tempo di scollegare la macchina e raccogliere gli effetti personali. L'indagine ha messo in evidenza che l'incendio è stato originato da un corto circuito nella scatola di distribuzione ma i danni non hanno permesso di individuare la causa specifica.
Marzo 2016	17	Un bus Wu Zhulong prende fuoco durante la marcia a causa di un corto circuito esterno a Shenzhen, Cina.
Marzo 2016	50	Una Tesla modello S prende fuoco dopo un forte impatto contro un albero a Indianapolis, USA. I soccorritori riportano che durante l'intervento la combustione della batteria avveniva con lancio di "proiettili" tutto intorno.
Maggio 2016	17	Un bus elettrico Yinlong prende fuoco durante la carica a Zhuhai, Cina. La causa è un corto circuito esterno.
12 Luglio 2016	51	Una BMW i3 in forza alla Polizia di Stato prende fuoco sulla Salaria nei pressi di Roma. La causa è da determinare, nessun ferito.
17 Agosto 2016	52, 53	Una Tesla S prende fuoco durante una prova dimostrativa nel sud della Francia. L'autista riporta di aver sentito un rumore in accelerazione su un rettilineo dopo il quale l'unità di controllo gli ha comunicato di fermare il veicolo. Dopo un minuto si è sviluppato un incendio che in 5 minuti ha completamente distrutto l'auto. Salvi i 4 occupanti.

8 ottobre 2016	54	Una Tesla S prende fuoco nello Yorkshire, mentre era in ricarica nel giardino di un'abitazione privata. La causa dell'evento sarebbe un lieve tamponamento avvenuto più di 2 mesi prima ed in seguito al quale delle riparazioni di carrozzeria erano state effettuate in un officina autorizzata dalla casa costruttrice assieme ad un controllo della vettura.
17 Febbraio 2017	55	Una Tesla ha preso fuoco ed è "esplosa" subito dopo l'impatto con un albero a Indianapolis, USA, mentre il pilota cercava di evitare un'auto che viaggiava contromano. La ragazza alla guida muore nell'impatto, mentre l'occupante muore in seguito ai danni causati dall'esplosione e dall'incendio.
10 Luglio 2017	56	Un'auto elettrica (SMART) prende fuoco durante la ricarica a Wickford, Essex, UK. La causa dell'evento è stata imputata ad un corto circuito elettrico.

3.1 Modi di guasto di una batteria al litio

Esistono diversi tipi di batterie agli ioni di litio, queste, in funzione della chimica presente all'interno delle celle, possono avere differenti modi di guasto, ed essere più sensibili ad alcuni piuttosto che ad altri, di seguito vengono elencati alcuni modi di guasto comuni ai vari tipi di batterie ione-litio. In letteratura per identificare i vari modi di guasto tipici delle batterie viene usualmente utilizzato il termini di abusi.

3.1.1 Abuso termico

Per le celle che impiegano la tecnologia agli ioni di litio un elemento cruciale per il corretto funzionamento è il controllo della temperatura, particolarmente durante l'utilizzo, ma anche durante lo stoccaggio.

Esiste una temperatura superata la quale si scatenano all'interno della cella reazioni chimiche esotermiche che contribuiscono ad aumentare ulteriormente la temperatura in un circolo vizioso che porta al "thermal runaway", che in alcuni casi ha un rateo talmente elevato da generare un rilascio di energia esplosivo.

La generazione del calore all'interno della cella avviene nel normale funzionamento sia in fase di carica che di scarica, sia per effetto joule che per effetto del passaggio di ioni e reazioni secondarie che avvengono all'interno della cella. In grandi pacchi batterie, dove le celle sono posizionate vicine le une alle altre in cluster molto grandi, in funzione della disposizione del circuito o delle aperture di raffreddamento, alcune posizioni sono più sfavorite di altre in termini di asportazione del calore generato. Una corretta progettazione dell'impianto di raffreddamento diventa cruciale per un corretto funzionamento del pacco batterie.

Una bassa temperatura comporta una riduzione della velocità delle reazioni elettrochimiche di intercalazione degli ioni di litio. Anche una bassa temperatura operativa può portare alla deposizione (plating) del litio all'anodo durante la ricarica. La deposizione del litio sulla superficie dell'anodo porta ad una riduzione della capacità della cella, e, a causa della formazione di dendriti, riduce la sicurezza della cella a causa delle possibilità di foratura del separatore creando un corto circuito interno alla cella.

Un corto circuito interno alla cella, che può essere generato anche da altri tipi di abuso, genera calore per effetto Joule fino al raggiungimento della temperatura di soglia alla quale le reazioni esotermiche iniziano a prodursi. In alcuni casi, come durante la sovra carica delle celle, può essere generato calore aggiuntivo a causa di reazioni di ossidazione che si vengono a produrre a seguito della rimozione di tutto il litio dal catodo, questo, assieme ad altre reazioni indesiderate che avvengono all'anodo (plating del litio), può portare al thermal runaway della cella.

3.1.2 Abuso meccanico

L'abuso meccanico si riferisce in generale ad un danneggiamento fisico della cella, ad esempio penetrazioni, impatti, vibrazioni e shock possono originare corto circuiti interni alla cella. Danneggiamenti meccanici del modulo batterie possono originare contatti con parti conduttrici e corto circuiti esterni alla cella. Mentre per i corto circuiti esterni si può pensare di individuare contromisure (interruttori fusibili), i corto circuiti interni alle celle costituiscono il modo di guasto contro il quale risulta più difficile difendersi.

Gli abusi meccanici possono creare effetti immediati quando di grande entità, ma esistono anche casi di abusi entità considerata trascurabile in un primo momento, che hanno originato eventi incidentali dopo periodi di tempo anche di molti giorni.

In generale le celle o i moduli con energia specifica [Wh/kg] e densità di energia (Wh/l) più elevate tendono a produrre un rilascio di energia maggiore quando sottoposte ad abusi. Inoltre, a seguito di urti meccanici, le celle possono subire danneggiamenti agli involucri che permettono il rilascio all'esterno dell'elettrolita. Nelle celle agli ioni di Litio l'elettrolita utilizzato è un liquido infiammabile che può, una volta rilasciato all'esterno del case della cella, essere ignito ed attraverso la sua combustione comportare il danneggiamento delle celle adiacenti.

Abusi meccanici possono anche compromettere l'efficienza di sistemi necessari all'utilizzo in sicurezza delle celle come il sistema di controllo (BMS) o il sistema di raffreddamento della batteria.

3.1.3 Abuso elettrico

Il tipo di abuso più comune per una cella è il corto circuito esterno. Per questo motivo gli standard che regolano la sicurezza nel trasporto impongono per le celle dei test nei quali i due elettrodi vengono messi in contatto attraverso una resistenza da 1 mOhm in condizioni di carica (SOC) del 100%. I test effettuati forniscono utili dati per identificare le conseguenze di un simile abuso, tuttavia la temperatura alla quale vengono effettuati i test è in genere inferiore alle temperature massime alle quali possono essere esposte le celle durante l'utilizzo, vista la forte dipendenza delle reazioni elettrochimiche dalla temperatura, tali risultati per quanto indicativi riguardo la sicurezza delle celle durante il trasporto, potrebbero sottostimare gli effetti prodotti da un abuso analogo durante l'utilizzo.

Celle di maggiori dimensioni (ad esempio con capacità superiore ai 10Ah), che producono correnti di corto circuito maggiori, che hanno maggiore resistenza interna o celle che hanno limiti di stabilità inferiori, sono più facilmente soggette a thermal runaway.

Altri tipi di abuso elettrico della cella sono la sovra carica e la sovra scarica della stessa oltre ai limiti operativi stabiliti. Questi tipi di abusi sono conseguenza del fallimento del sistema di controllo (BMS) sia nella sua funzione di interruzione della ricarica che nella sua funzione di equalizzazione delle celle.

La mancata equalizzazione delle celle, comporta che alla seguente ricarica alcune di esse abbiano stati di carica (SOC) maggiori di altre. Se il sistema di controllo è progettato per verificare la carica di una stringa o un modulo invece che le singole celle, al momento del raggiungimento della carica media su tutte le celle, quelle con più alto stato di carica iniziale vengono sovra caricate. Le celle sovra caricate sono meno stabili e iniziano a sviluppare problemi che possono influenzarne la sicurezza, tra cui una stabilità termica inferiore rispetto a celle che non hanno subito abusi.

Gli stessi problemi di equalizzazione possono portare le celle ad inferiori stati di carica ad essere sotto scaricate in caso i moduli vengano scaricati al limite di progetto. La sovra scarica può anche avvenire per prolungato inutilizzo dopo una scarica completa della batteria, questo avviene per meccanismi di auto scarica che caratterizzano tutti tipi di batterie litio-ione.

La rimozione completa del litio dal catodo comporta anch'essa problemi di stabilità e perdita di capacità della cella che possono evolvere in thermal runaway e comunque contribuiscono a ridurre la stabilità della cella.

3.2 Sostanze emesse da una batteria NMC in caso di incidente

Test effettuati [57] hanno caratterizzato la composizione gassosa delle sostanze emesse da una batteria tipo NMC nel caso di rottura del “coffee bag” a seguito di un runaway termico. Assieme alle sostanze gassose, elencate in Tabella 8, si ha anche proiezione all’esterno di particelle, prevalentemente metalliche, come riportato in Tabella 9.

Tabella 8. Componenti gassosi emessi da una batteria NMC [57]

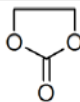


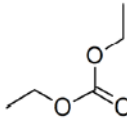
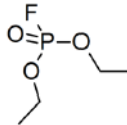

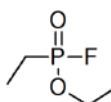
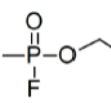
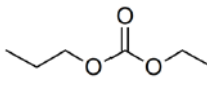
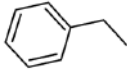
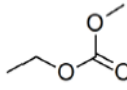

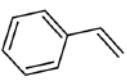
Chemical compound	Structure	CAS#	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1,3-dioxolan-2-one		96-49-1	100
1,4-oxathiane		15980-15-1	2
2-methyl-1,3-dioxolane		497-26-7	10
Diethyl carbonate (DEC)		105-58-8	30
Diethyl phosphorofluoridate		358-74-7	10
Dimethyl carbonate (DMC)		616-38-6	300
Ethyl ethylphosphonofluoridate		650-20-4	0.2
Ethyl methylphosphonofluoridate		673-97-2	0.5
Ethyl propyl carbonate		35363-40-7	0.01
Ethylbenzene		100-41-4	0.1
Ethylmethyl carbonate (EMC)		623-53-0	1000
Methyl methylphosphonofluoridate		353-88-8	0.02
Styrene		100-42-5	5

Tabella 9. Elementi emessi da una batteria NMC a seguito di Thermal Runaway [57]

Element (down)	Trial (right)	NMC1	NMC2
TSP*	g/m ³	7.0	5.3
Released amount	g	49	46
Co	µg/m ³	0.39	0.016
Li	µg/m ³	n.d.	n.d.
Mn	µg/m ³	2.8	1.1
Ni	µg/m ³	1.1	1.8
Pb	µg/m ³	0.09	0.31
Sn	µg/m ³	0.37	2.0
TSP (Total suspended particles)			

La seguente Tabella 10 riporta le indicazioni tossicologiche preliminari riguardanti le sostanze rilasciate:

Tabella 10. Proprietà tossicologiche delle sostanze emesse [57]

Chemical compound	CAS no. ¹	TOXNET ² Skin eyes, respiratory tract	Hygienic limit values ³	Labelling of chemicals according to ECHA ⁴ : Hazard codes for chem-phys & human health
1,3-dioxolan-2-one	96-49-1	Irritating to eyes, skin and airways.	---	NA
1,4-oxathiane	15980-15-1	NA	---	* Flammable liquid and vapour (H226), Causes skin irritation (H315), Causes serious eye irritation (H319) May cause respiratory irritation (H335)
2-methyl-1,3-dioxolane	497-26-7	Induce muscle weakness LC ₅₀ mice inhalation.:59 g/m ³ LC ₅₀ rats inhalation.:80 g/m ³ (ChemIDplus)	---	* Highly flammable liquid and vapour (H225), Causes serious eye irritation (H319).
Diethylcarbonate (DEC)	105-58-8	Very irritating to eyes, skin and airways.	---	* Flammable liquid and vapour (H226)
Dimethyl carbonate (DMC)	616-38-6	Irritating to eyes, skin and airways. LD ₅₀ rats inhalation. ≥14 mg/m ³ /4h	---	Highly flammable liquid and vapour (H225)
Ethyl ethylphosphonofluoridate	650-20-4	NA, but is an organophosphorus chemical	---	NA
Diethyl phosphofluoridate	358-74-7	An organophosphoruschemical. Old studies indicate that the chemical is toxic after exposure via skin or inhalation (ChemIDplus).	---	NA
Ethyl methylphosphonofluoridate	673-97-2	NA, but is an organophosphorus chemical	---	NA
Ethyl propyl carbonate	35363-40-7	NA	---	NA
Ethylbenzene	100-41-4	Irritating to eyes, skin and mucous.	Limits (2015) LLV 220 mg/m ³ STV 884 mg/m ³ (H) The substance can easily be absorbed through the skin.	Highly flammable liquid and vapor (H225), May be fatal if swallowed and enters airways (H304), Harmful if inhaled (H332), May cause damage to organs (hearing) (H373)
Ethylmethyl carbonate (EMC)	623-53-0	NA	---	* Flammable liquid and vapor (H226), Causes skin irritation (H315), Causes serious eye irritation (H319), May cause respiratory irritation (H335)
Methyl methylphosphonofluoridate	353-88-8	NA, but is an organophosphorus chemical	---	NA
Styrene	100-42-5	Irritating to eyes, skin and mucous. Health effects include changes in color vision, fatigue, reduced alertness, concentration and balance.	Limits (2011) LLV 43 mg/m ³ STV 86 mg/m ³ (H) The substance can easily be absorbed through the skin. (B)Exposure approaching existing professional hygienic limit values and simultaneous exposure to noise levels approaching the action value of 80 dB can cause damage to hearing. (M) Medical supervision may be required for handling of this substance.	Flammable liquid and vapor (H226), Causes skin irritation (H315), Causes serious eye irritation (H319), Harmful if inhaled (H332), Suspected of damaging fertility or the unborn child (H361d), Causes damage to organs (hearing) (H372)
Cobolt (Co)	7440-48-4	Cough, shortness of breath, wheezing, asthma. May induce itching at skin exposure.	Group limit values (2011) LLV Inhalable dust 0.02 mg/m ³ (C) The substance is carcinogenic (H) The substance can easily be absorbed through the skin. (S) The substance is sensitizing.	May cause an allergic skin reaction (H317). May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled (H334)
Lithium (Li)	7439-93-2	Corrosive with risk for serious effects on eyes, skin and mucus. Risk for oedema and corrosive damage on the respiratory tract.	Group limit value (2011) STV Inhalable dust 0,02 mg/m ³	In contact with water releases flammable gases which may ignite spontaneously (H260), Reacts violently with water (EUH014), Causes severe skin burns and eye damage (H314)
Manganese (Mn)	7439-96-5	Can be neurotoxic chemical	Group limit values (2000) NGV Total dust 0.2 mg/m ³ Respirable dust 0.1 mg/m ³	NA

Lead (Pb)	7439-92-1	Both skin and respiratory exposure can lead to systemic effects including effects on the nervous system (CDC). Suspected carcinogen.	Group limit value (2011) LLV Inhalable dust 0.1 mg/m ³ Respirable dust 0.05 mg/m ³ (B) Exposure approaching existing professional hygienic limit values and simultaneous exposure to noise levels approaching the action value of 80 dB can cause damage to hearing. (M) Medical supervision may be required for handling of this substance. (R) The substance may impair fertility.	NA
Nickel (Ni)	7440-02-0	Nickel may sensitization of the skin.	Group limit value (1978) LLV Total dust 0.5 mg/m ³ (S) The substance is sensitizing.	Refers to dust of nickel (<1mm in diameter) May cause an allergic skin reaction (H317), Suspected of causing cancer (H351), Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure (H372)
Tin (Sn)	7440-31-5	Irritating to eyes, skin and respiratory system.	Group limit value (2011) LLV Inhalable dust 2 mg/m ³	NA

4 Metodologia HazOp

Originariamente questa metodologia fu sviluppata per processi e tecnologie nuove, ove si aveva disponibile una limitata esperienza di funzionamento; successivamente è stata applicata in maniera efficace in tutte le fasi di vita di un impianto: dal progetto esecutivo in poi. I risultati di un'analisi HazOp includono l'identificazione dei rischi e/o dei problemi operativi connessi con l'esercizio di un impianto/sistema e possono aiutare nell'identificazione di raccomandazioni circa modifiche progettuali od operative (procedurali), così come possono essere utili per l'identificazione di tutti quegli aspetti che necessitano di uno studio più approfondito.

La metodologia HazOp si basa su un'analisi sistematica dello schema di processo o di un P&Id di impianto, con l'intento di identificare ogni possibile deviazione dal funzionamento ordinario, definito in termini tecnici "intenzione", ossia il funzionamento settato sulla base di tutti i parametri di progetto/regolazione dell'impianto.

L'analisi viene condotta da specialisti e procede tramite un brainstorming finalizzato ad un'indagine rigorosa degli schemi progettuali. Per poter fare ciò occorre conoscere bene a livello funzionale l'impianto/sistema da analizzare, ed occorre poi applicare in maniera sistematica ad ogni parametro caratteristico della parte interessata (pressione, temperatura, portata, ecc.) tutte le "parole chiave" indicanti una condizione di deviazione dalle caratteristiche di progetto (es. parte 1, parola chiave "more" applicata al parametro "pressione" indica la condizione di deviazione che porta ad avere "alta pressione nella parte 1").

Nello specifico del presente studio l'analisi HazOp è stata utilizzata per l'identificazione dei pericoli.

Un pericolo ("Hazard") è definito come un evento, scatenato da una causa esterna o interna, che può generare condizioni dannose per l'uomo o per il sistema nel suo complesso. I pericoli, nel caso di un sistema di stoccaggio di energia ricaricabile, ricadono in una delle seguenti quattro categorie:

- Pericolo elettrico: esempi concreti di questo pericolo sono il corto circuito o la sovraccarica del sistema.
- Pericolo termico: elevate temperature, incendio etc.
- Pericolo meccanico: derivante da situazioni quali urti, penetrazioni del sistema batteria, cadute etc.
- Pericoli di sistema: risultante da eventi originati nel sistema del quale la batteria fa parte.

L'analisi è stata condotta secondo l'applicazione descritta dalla Norma CEI IEC 61882.

Per facilitare l'esame, il sistema preso a riferimento è suddiviso in parti in modo che l'intento di progettazione per ciascuna parte possa essere adeguatamente definito. La dimensione della parte scelta dipende dalla complessità del sistema e dalla gravità del pericolo.

L'intento di progettazione per una data parte di un sistema è espresso in termini di elementi che ne rappresentano le caratteristiche essenziali.

Il team che conduce l'analisi HAZOP esamina ogni elemento (e/o caratteristica) per la deviazione dall'intento di progetto che può portare a conseguenze indesiderabili. La confidenza dell'identificazione di tutte le deviazioni dall'intento di progettazione viene raggiunta mediante un processo sistematico guidato dall'applicazione di "parole guida".

Il diagramma di flusso riportato nella figura seguente rappresenta le fasi di analisi.

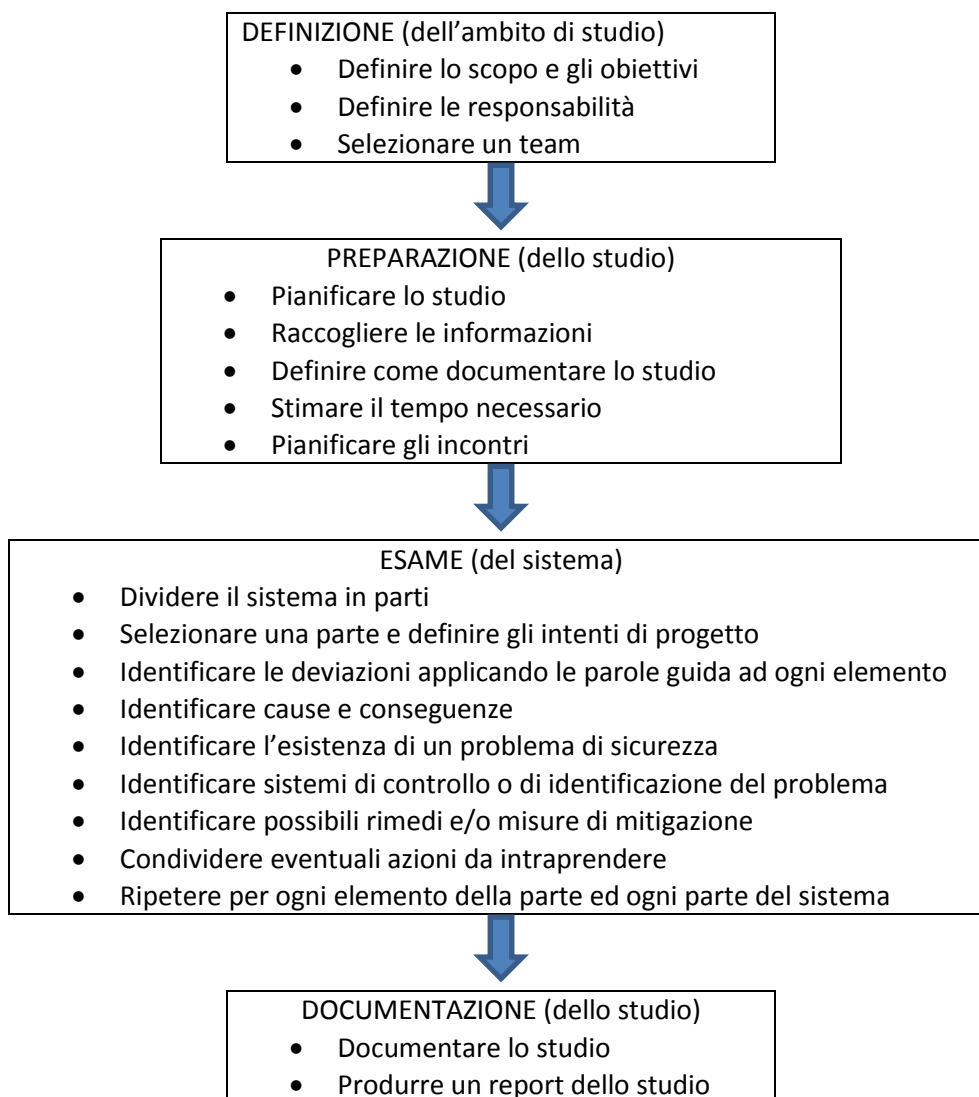


Figura 10. Schema a blocchi della metodologia HazOp

4.1 Scopo della presente analisi HazOp

Dal momento che un’analisi HazOp, per una sua corretta applicazione, necessita di uno scopo ben definito, è importante precisare che la finalità dell’analisi di sicurezza HazOp condotta per il sistema in esame è stata incentrata sull’**individuazione delle sequenze incidentali che possano avere ripercussioni sulla sicurezza interna ed esterna al sistema di accumulo**. Ove nell’analisi HazOp si fosse identificata una conseguenza “non rilevante” (si riporta la dicitura “Nessuna” nella colonna “Conseguenze”) ed è intesa “non rilevante” unicamente ai fini della sicurezza. Ripercussioni legate all’esercizio ed operatività del sistema non sono state valutate.

4.2 Identificazione delle parti e dei parametri di riferimento

Al fine di applicare la tecnica di analisi HAZOP alla cella, questa è stata suddivisa in parti, per ciascuna delle quali vengono identificati gli elementi che hanno influenza sul funzionamento del sistema. La suddivisione della cella in parti è riportata in Tabella 11, con i relativi elementi di riferimento.

Di ogni elemento vengono riportate inoltre le caratteristiche prese a riferimento per lo studio, applicando alle quali le parole guida si intende ricercare in modo sistematico le deviazioni dal normale funzionamento.

Tabella 11. Suddivisione in parti della celle elementare

Parte	Elementi	Caratteristiche
ANODO	Collettore in rame	Densità di corrente
	Materiale anodico	Contenuto di litio (capacità)
	SEI	Spessore
ELETTROLITA	Elettrolita + Sale	Composizione
	Separatore	Permeabilità al passaggio di ioni di Litio
CATODO	Collettore in alluminio	Densità di corrente
	Materiale catodico	Contenuto di litio (capacità)
CASE	Case cella	Integrità
	Case modulo	Integrità

4.3 Applicazione delle parola guida per l'identificazione delle deviazioni

Come precedentemente introdotto, ad ogni caratteristica dell'elemento considerato sono state applicate le parole guida, per l'ottenimento delle deviazioni dal funzionamento ordinario.

L'applicazione di tutte le parole guida ai vari parametri operativi caratteristici dell'elemento costituente la parte oggetto dello studio, ha consentito l'individuazione delle potenziali deviazioni, l'identificazione delle possibili cause ed infine delle potenziali conseguenze associate a tali eventi al fine di evidenziare i punti critici del sistema.

4.4 Presentazione delle schede di valutazione utilizzate per l'analisi HazOp

A livello pratico tutte le informazioni sono state raccolte in una tabella che prevede le colonne identificate di seguito:

- **Id#:** Identificativo della sequenza incidentale analizzata
- **Elemento:** Costituente della parte del quale si identificano una o più caratteristiche importanti per l'esercizio del sistema
- **Caratteristica:** Proprietà qualitativa o quantitativa di un elemento alla quale viene applicata la parola guida per ricercare deviazioni dal normale funzionamento, cause e conseguenze
- **Parola guida:** parola chiave utilizzata in riferimento al parametro sotto studio (Pressione, Portata, Livello, etc.) per determinare la deviazione;
- **Deviazione:** Deviazione dal normale esercizio del sistema;
- **Possibile causa:** Riporta le cause che possono concorrere al verificarsi della deviazione precedentemente identificata;
- **Conseguenza:** Descrive la conseguenza della sequenza incidentale considerata;
- **Severità del danno:** Indice qualitativo che indica il grado di severità dell'evento considerato;
- **Sistemi di sicurezza:** elenco di tutte le misure di protezione e sicurezza implementate sul sistema ed in grado di evitare o limitare i danni derivanti da una determinata deviazione dal normale funzionamento;
- **Commenti:** riporta eventuali commenti riguardanti incertezze o aspetti particolari inerenti la sequenza incidentale considerata;
- **REF#:** riferimento bibliografico ed assunzioni per la valutazione della sequenza incidentale;

4.5 Severità del danno

Nel presente studio viene presa a riferimento la classificazione della severità suggerita all'interno dello studio EUCAR che originariamente era stata introdotta per valutare la severità di un evento pericoloso a livello della cella.

In questa classificazione ad ogni pericolo rilevato viene assegnata una categoria, da 0 a 7, che rappresenta, in ordine crescente, la severità del pericolo considerato. Dato lo scopo del presente studio partendo da tale classificazione si è semplificato limitando l'assegnazione della severità a due sole categorie, la prima definita "BASSA" e comprendente tutti quegli eventi che non possono avere ricadute al di fuori della cella o del modulo e quindi per il pubblico, la seconda categoria definita "ALTA" comprende tutte quelle sequenze incidentali che hanno il potenziale di mettere a rischio le persone.

Tabella 12. Severità del danno secondo EUCAR e correlazione con quella adottata nel presente studio

<i>Severità secondo EUCAR</i>	<i>Severità adottata nel presente studio</i>	<i>Descrizione</i>	<i>Criteri per l'assegnazione del grado di severità</i>
0	BASSA	Nessun effetto	Nessun effetto. Nessuna perdita funzionale.
1		Perdita di funzionamento reversibile	Nessun difetto, nessuna perdita, nessuna espulsione di gas, no fiamme o incendi. Temporanea perdita funzionale della batteria. Necessità di ri-settare il dispositivo di protezione intervenuto.
2		Difetto/Danneggiamento irreversibile	Nessuna perdita, nessuna espulsione di gas, no fiamme o incendi, nessuna reazione esotermica o "thermal runaway" Batteria irreversibilmente danneggiata, necessità di riparazione.
3		Perdita di massa (<50%)	No venting, nessuna fiamma, nessuna rottura, nessuna esplosione. Perdita di massa <50% rispetto al peso dell'elettrolita. Fumo leggero prodotto dall'evaporazione dell'elettrolita (solvente e sale).
4	ALTA	Venting (>50% della massa)	Nessuna fiamma, nessuna rottura, nessuna esplosione. Perdita in peso dell'elettrolita >=50%. Fumo pesante prodotto dall'espulsione dell'elettrolita (solvente e sale) dal vent.
5		Fiamma o incendio	Nessuna rottura, nessuna esplosione. (no produzione di proiettili)
6		Rottura	Nessuna esplosione. La batteria può pure disintegrarsi ma lentamente, senza produzione di missili o rilasci istantanei di energia termica o cinetica.
7		Esplosione	Esplosione (disintegrazione della batteria con potenziale produzione di missili e liberazione di energia termica). Esposizione a sostanze tossiche in concentrazioni superiore ai limiti OSHA.

4.6 Schede analisi HazOp

Parte considerata:		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
1	Collettore di rame	Densità di corrente	LESS	Diminuzione della densità di corrente	Sovra scarica della cella	Reazione di corrosione chimica e dissoluzione del rame. Per potenziali di cella bassi (circa 1 V), il potenziale al collettore di corrente aumenta fino al punto in cui il rame inizia ad ossidarsi e si diffonde sotto forma di ioni all'interno dell'elettrolita. Alla seguente ricarica gli ioni di rame si accumulano sulla superficie dell'elettrodo negativo riducendo la permeabilità e rendendo la cella suscettibile alla deposizione di litio (Lithium plating). Il meccanismo accelera la degradazione della cella. Il fenomeno può portare nei casi più gravi a thermal runaway a seguito di un corto circuito interno.	Alta	Il BMS è progettato per interrompere l'utilizzo del modulo al raggiungimento di un potenziale minimo sulla cella a potenziale minore.	I sistemi di sicurezza che limitano la scarica delle celle non proteggono le stesse in caso di un prolungato periodo di inutilizzo (auto scarica). L'auto scarica delle batterie litio-ione è quantificata in 1-2% al mese più circa 3% al mese per i circuiti di sicurezza [60]. Non tutti i BMS impediscono la ricarica di una batteria che ha subito una sovra scarica [59].	[58], [59], [60]
2					Frattura della saldatura per stress meccanici, termici, fatica o vibrazioni	Diminuzione della conducibilità. Malfunzionamento della cella.	Bassa		[58]	
3			MORE	Aumento della densità di corrente	Corrosione esterna dei terminali dei collettori e corto circuito per presenza di umidità [58]	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case della cella. Drastica riduzione del voltaggio della cella. Potenziale thermal runaway della cella.	Alta	Prestare attenzione nella scelta dei materiali. Controllare la presenza di umidità all'interno del modulo batterie o isolarlo dall'ambiente esterno. L'umidità all'interno del modulo potrebbe derivare da una perdita del sistema di raffreddamento, se a liquido, o essere presente nel flusso di aria se presa direttamente dall'ambiente esterno.	[58]	
4			Corto circuito esterno (al pacco batteria)	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Drastica riduzione del voltaggio del modulo. Potenziale thermal runaway del modulo.	Alta	BMS	Il BMS è progettato per interrompere l'utilizzo del modulo nel caso di superamento di una soglia prestabilita di corrente			

Parte considerata:		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
5	Collettore di rame	Densità di corrente	MORE	Aumento della densità di corrente	Corto circuito esterno generato da un impatto del veicolo	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Drastica riduzione del voltaggio del modulo. Potenziale thermal runaway del modulo.	Alta	BMS	Il BMS è progettato per interrompere l'utilizzo del modulo nel caso di superamento di una soglia prestabilita di corrente. A seguito di un impatto il BMS potrebbe non essere attivo o in grado di svolgere l'azione richiesta	
6					Sovra tensione durante la carica	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Potenziale thermal runaway del modulo.	Alta	BMS	Il BMS è progettato per inibire la ricarica del modulo se la tensione del caricatore è troppo elevata.	
7					Sovra corrente durante la carica	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Potenziale thermal runaway del modulo.	Alta	BMS	Il BMS è progettato per inibire la ricarica del modulo se la corrente del caricatore è troppo elevata.	
8	Materiale anodico	Contenuto di Litio (Capacità)	LESS	Litio nell'anodo inferiore alla quantità minima di progetto	Ricarica a bassa temperatura	A causa della bassa diffusione del Litio nella grafite e/o nell'elettrolita (al di sotto dei 25 °C) si ha la deposizione di Litio metallico e formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo (reazione parassita durante la carica) [61,62]. Il fenomeno causa un aumento dell'impedenza interna della cella e porta a un consumo di Litio disponibile per i processi di carica e scarica e quindi a un invecchiamento della cella (capacity loss). La crescita di dendriti può danneggiare il separatore provocando corto circuiti interni alla cella e a thermal runaway.	Alta		Il sistema di raffreddamento dovrebbe assumere anche le funzioni di "condizionamento" e mantenere la temperatura all'interno dell'intervallo operativo in fase di ricarica.	[61], [62]
9					Sovra scarica della cella	Vedi #1	Alta	Vedi #1	Vedi #1	
10					Velocità di ricarica troppo elevata (sovracorrente durante la carica)	Se la cella viene ricaricata troppo velocemente l'intercalazione del Litio può provocare stress meccanici e la frattura degli strati di grafite. Il fenomeno porta alla perdita di capacità e una riduzione della vita utile della cella.	Alta	BMS	Il BMS è progettato per inibire la ricarica del modulo se la corrente del caricatore è troppo elevata.	

Parte considerata:		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
11	Materiale anodico	Contenuto di Litio (Capacità)	LESS	Litio nell'anodo inferiore alla quantità minima di progetto	Variazioni volumetriche durante i cicli di carica e scarica	Le variazioni volumetriche possono portare ad una riduzione della superficie di contatto tra la grafite e il SEI o tra la grafite e il collettore di corrente. La riduzione di superficie attiva comporta una diminuzione della capacità (invecchiamento e riduzione della vita della cella).	Bassa			
12					Riduzione della porosità della grafite	Durante l'utilizzo della cella i continui cicli di carica e scarica portano il SEI a penetrare all'interno dei pori della grafite. Il fenomeno comporta una diminuzione di capacità e influisce sull'invecchiamento della cella.	Bassa		Durante la progettazione della cella possono essere prese contro misure [62]	[62]
13					Malfunzionamento del BMS (perdita di equalizzazione e nella carica/scarica delle celle) o (mancata apertura interruttore di bypass celle cariche a fine processo di carica)	Vedi #1	Alta	Vedi #1	Durante i cicli di carica e scarica del modulo non tutte le celle reagiscono allo stesso modo. Per questo motivo una delle principali funzioni del BMS è quella di controllare ed agire sulle celle per mantenerle allo stesso potenziale. Il metodo utilizzato dal BMS preso in considerazione è definito "livellamento verso l'alto" [63]	[63]
14					Sovra carica della cella	Possibilità di formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo. La crescita di dendriti può causare corto circuiti interni e portare al thermal runaway.	Alta	BMS	Il BMS è progettato per mantenere l'equalizzazione di tutte le celle e interrompere la ricarica del modulo al raggiungimento della tensione massima di progetto sulla singola cella	
15					Malfunzionamento del BMS (perdita di equalizzazione e nella carica/scarica delle celle)	Sovra carica della cella con possibilità di formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo. La crescita di dendriti può causare corto circuiti interni e portare al thermal runaway.	Alta	BMS	Il BMS è progettato per interrompere la ricarica del modulo al raggiungimento della tensione massima di progetto sulla singola cella	

Parte considerata:		ANODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
16	SEI	Spessore	LESS	Riduzione dello spessore per decomposizione del SEI	Elevata temperatura di funzionamento della cella	Studi rivelano che a temperature superiori a 80 °C vengono innescate reazioni esotermiche dei carbonati di Litio [62] che possono innescare in cascata l'evaporazione dell'elettrolita e il thermal runaway della cella. La temperatura alla quale si innescano queste reazioni dipende dal tipo di sale utilizzato e può scendere fino a 60 °C per elettroliti contenenti LiBF4 [64].	Alta	Il BMS controlla la temperatura di ciascuna cella.	Dal momento che il SEI è composto dai prodotti di decomposizione dell'elettrolita, le sue proprietà dipendono dalla composizione dell'elettrolita utilizzato. La scelta dell'elettrolita influisce sulla stabilità, sulla velocità di autoscarica nonché sull'invecchiamento del SEI.	[62], [64]
17					Malfunzionamento del sistema di raffreddamento	Vedi #16	Alta	Il BMS controlla la temperatura di ciascuna cella.	Il BMS dovrebbe impedire alle celle di continuare a erogare corrente in assenza di raffreddamento	
18					Elevata temperatura della cella per incendio esterno	Evaporazione dell'elettrolita e thermal runaway	Alta		In letteratura sono riportati molteplici eventi incidentali dove il pacco batterie è stato coinvolto nella combustione innescata da scariche di alta tensione (corto circuiti), dovute a collisioni stradali, sugli elementi di rivestimento del veicolo.	
19					Stoccaggio ad elevata temperatura	Il fenomeno comporta la decomposizione del SEI tramite trasformazioni secondarie che avvengono a basso tasso di reazione quando le celle vengono stoccate ad alte temperature (anche inferiori ai 60 °C) [65]. Il fenomeno sembra essere in parte reversibile e provoca riduzione della capacità della cella.	Bassa		Alta temperatura e alti stati di carica favoriscono il fenomeno. L'utilizzo di additivi può ridurre gli effetti stabilizzando il SEI	[65]
20			MORE	Inspessimento del SEI	Reazioni secondarie tra litio, elettrodo e solvente	La crescita del SEI continua durante i cicli di carica favorita dalle alte temperature. Il fenomeno provoca un aumento di impedenza e una diminuzione di capacità della cella anche grazie ad altri fenomeni che avvengono contemporaneamente per le stesse cause (perdita di contatto con il materiale anodico, corrosione del litio nella grafite [62]).	Bassa			[62]

Parte considerata:		ELETTROLITA E SEPARATORE								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
21	Elettrolita	Composizione	OTHER THAN	Decomposizione e dell'elettrolita	Elevata temperatura della cella	Produzione di gas di evaporazione, aumento della pressione, rigonfiamento del case della cella. Diminuzione della diffusione di ioni. Riduzione della vita utile della cella. Possibile thermal runaway [62].	Alta	BMS Venting	Il BMS controlla la temperatura di ciascuna cella e può attivare o regolare il sistema di raffreddamento. Il case della cella è dotato di un sistema di venting.	[62]
22					Malfunzionamento del sistema di raffreddamento	Vedi #21	Alta	BMS Venting	Il BMS controlla la temperatura di ciascuna cella e può attivare o regolare il sistema di raffreddamento. Il case della cella è dotato di un sistema di venting.	
23					Sovra carica della cella	Vedi #21	Alta	BMS Venting	Il sistema dovrebbe essere in grado di evitare la sovracarica della singola cella anche nel caso di sbilanciamento deviando la corrente di carica su un circuito secondario al raggiungimento della tensione massima, mantenendo al contempo le altre celle in carica. Esistono additivi in grado di limitare/interrompere la corrente e proteggere la cella dalla sovracarica [66].	[66]
24					Formazione di HF e altri prodotti indesiderati	Presenza di umidità in fase di assemblaggio della cella	Il fluoruro di idrogeno ha effetti negativi sulla struttura cristallina sia dell'anodo che del catodo e contribuisce alla decomposizione del SEI sulla superficie dell'anodo. Altri composti che si formano a causa della presenza di umidità, depositandosi sia all'anodo che al catodo, contribuiscono a diminuire la diffusione degli ioni. Riduzione della vita utile della batteria.	Bassa		La limitazione dell'umidità nella cella può essere controllata in fase di produzione e garantita dal controllo di qualità.

Parte considerata:		ELETTROLITA E SEPARATORE								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
25	Separatore	Permeabilità al passaggio di ioni litio	NO	Chiusura dei pori per shut down del separatore	Sovra carica della cella	Interruzione del passaggio di ioni, la cella diventa resistiva e si raffredda in modo sicuro.	Bassa	Il BMS controlla il voltaggio di tutte le celle. Il case della cella è dotato di un sistema di venting.	Il meccanismo descritto costituisce una funzione di sicurezza nelle celle utilizzate nei dispositivi portatili di piccole dimensioni (voltaggi inferiori a 20 V e capacità minori di 10 Ah). Il sistema potrebbe non avere la stessa efficienza in moduli caratterizzati da capacità e voltaggi più elevati [67]. Vedi #28	[67]
26				Fusione del separatore	La temperatura della cella supera la temperatura di fusione del separatore (165 °C)	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Alta	BMS Venting	Il BMS controlla la temperatura di ciascuna cella e può attivare o regolare il sistema di raffreddamento. Il case della cella è dotato di un sistema di venting.	
27			Riduzione della porosità	Stress meccanici [9]	Gli stress meccanici possono portare allo scorrimento viscoelastico del separatore, chiudendone i pori e limitando il trasporto di ioni litio. Aumento dell'impedenza, diminuzione della capacità [68]	Bassa		Gli stress meccanici possono essere limitati tenendo sotto controllo le fasi di trasporto e produzione delle celle.	[68]	
28			LESS	Chiusura parziale dei pori per shut down del separatore	Sovra carica della cella	Per alti potenziali (>20 V) agli elettrodi della cella, correnti di corto circuito possono continuare a fluire all'interno anche dopo il raggiungimento della temperatura di fusione del separatore. Questo comporta il raggiungimento delle condizioni per il thermal runaway della cella.	Alta	Il BMS controlla il voltaggio di tutte le celle. Il case della cella è dotato di un sistema di venting.	Questo tipo di abuso e danneggiamento della cella è caratteristico di celle di grandi dimensioni operanti ad alti voltaggi. Separatori che funzionano efficacemente per applicazioni da 5 Wh (telefoni cellulari) potrebbero non assicurare la sicurezza in sistemi da 15 kWh come le auto elettriche [67]. Composti polimero-ceramici e polimeri con alte temperature di fusione possono portare miglioramenti nella stabilità termica e nella tolleranza all'abuso [67].	[67]

Parte considerata:		ELETTROLITA E SEPARATORE								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
29	Separatore	Permeabilità al passaggio di ioni litio	MORE	Foratura del separatore	Danneggiamenti/ presenza di detriti metallici durante l'assemblamento della cella	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Alta		Controllo di qualità durante la produzione. Questo tipo di problema dovrebbe essere individuato durante la prima carica della cella (formazione SEI) che spesso viene eseguita dal produttore prima della commercializzazione.	
30					Dissoluzione dell'elettrodo di rame	Vedi #1	Alta			
31					Crescita di dendriti sull'anodo	Vedi #8	Alta			
32					Impatto del veicolo (incidente)	Il corto circuito interno può essere provocato da una forte compressione della cella (perpendicolarmente alle superfici attive), o da deformazioni meccaniche che mettono in contatto i due elettrodi (specialmente nel caso delle pouch cells) [69]. Il corto circuito interno può generare calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Alta		Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente la zona che ospita la batteria a seguito di incendi provocati da incidenti.	[69]
33					Impatto ad alta velocità con detriti presenti sulla carreggiata/ urti del fondo per guida su terreno dissestato	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Alta		Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente il fondo dell'autoveicolo (inspessendo la piastra di protezione) in seguito ad incendi provocati da urti con detriti presenti sulla sede stradale.	
34					Urti/ cadute durante il trasporto	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Alta			
35					Errore nella progettazione e/o assemblaggio della cella	La presenza di uno strato di separazione/isolamento degli elettrodi non sufficiente può originare il corto circuito interno [69].	Alta		Standard di produzione e test delle celle precommercializzazione. La prima carica (formazione dello stato di passivazione all'anodo) avviene spesso sul luogo di produzione.	[69]

Parte considerata:		CATODO									
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #	
36	Collettore di alluminio	Densità di corrente	LESS	Diminuzione della densità di corrente	Frattura della saldatura per stress meccanici, termici, fatica o vibrazioni	Diminuzione della conducibilità. Malfunzionamento della cella.	Bassa				
37					Sovra carica della cella	Corrosione per pitting dell'alluminio che provoca [70]: - incremento della resistenza dovuta alla produzione di prodotti solidi - passivazione del materiale attivo del catodo - contaminazione dell'elettrolita e incremento dell'autoscarica - deposizione dell' Al3+ all'anodo Riduzione della vita utile della batteria.	Bassa	Il BMS controlla il voltaggio di tutte le celle	Il sistema dovrebbe essere in grado di evitare la sovra carica della singola cella anche nel caso di sbilanciamento deviando la corrente di carica su un circuito secondario al raggiungimento della tensione massima, mantenendo al contempo le altre celle in carica.	[70]	
38				MORE	Aumento della densità di corrente	Corrosione esterna dei terminali dei collettori e corto circuito per presenza di umidità [58]	Vedi #3	Alta		Vedi #3	
39						Corto circuito esterno (al pacco batteria)	Vedi #4	Alta	Vedi #4		
40						Corto circuito esterno generato da un impatto del veicolo	Vedi #5	Alta	Vedi #5	Vedi #5	
41						Sovra tensione durante la carica	Vedi #6	Alta	Vedi #6		
42						Sovra corrente durante la carica	Vedi #7	Alta	Vedi #7		

Parte considerata:		CATODO								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
43	Materiale catodico	Contenuto di Litio (Capacità)	LESS	Litio nel catodo inferiore alla quantità minima di progetto	Sovra carica della cella	<p>Vedi #37 per gli effetti relativi al collettore del catodo.</p> <p>In condizioni di sovra carica il catodo è suscettibile di decomporsi termicamente e l'elettrolita diviene instabile; questo può portare a reazioni tra elettrolita e catodo con sviluppo di gas. E' stato dimostrato [71] che quando tutto il litio è rimosso dal catodo durante la ricarica si manifesta un incremento nella generazione di calore.</p> <p>N.B. La sovra carica della cella comporta altri effetti indesiderati su altri componenti della cella (Vedi #6, #23, #28)</p>	Alta	Il BMS controlla temperatura e voltaggio di tutte le celle e può attivare o regolare il sistema di raffreddamento.		[71]
44					Stoccaggio ad elevata temperatura e tensione [72]	Formazione e inspessimento di un'interfaccia tra il materiale attivo del catodo e l'elettrolita. Lo strato deve essere attraversato dagli ioni di litio durante la ricarica, il fenomeno comporta quindi un aumento di impedenza interna alla cella e una conseguente riduzione di capacità e di potenza. Riduzione della vita utile della cella.	Bassa	Il BMS controlla temperatura e voltaggio di tutte le celle e può attivare o regolare il sistema di raffreddamento.	Non è chiaro se il BMS sia attivo durante i periodi di fermo del veicolo. E' possibile utilizzare degli additivi [72] per passivizzare la superficie attiva del catodo e minimizzare le reazioni indesiderate tra litio, elettrolita e materiale attivo del catodo.	[72]
45					Stress meccanici (urti, collisioni, vibrazioni?)	Frattura del materiale attivo del catodo con riduzione della capacità. Diminuzione della vita utile della cella.	Bassa			
46					Cambiamenti dimensionali nel materiale attivo	I cicli di carica e scarica e lo stress generato dall'intercalazione del litio possono comportare degradazione meccanica e riduzione della porosità del catodo. Incremento della resistenza alla diffusione, riduzione della capacità e potenza della cella.	Bassa			

Parte considerata:		CASING								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
47	Casing cella	Integrità	NO	Rottura del "coffee bag"	Mancata apertura del sistema di venting	<p>La mancata apertura del sistema di venting comporta, a seguito di decomposizione dell'elettrolita e produzione di gas, un incremento della probabilità di runaway della cella.</p> <p>La rottura del case (coffee bag) della cella comporta il rilascio di sostanze infiammabili e tossiche all'interno del modulo con pericolo di esplosione confinata.</p> <p>La possibilità di rilascio all'esterno di sostanze tossiche dipende in particolare dalla progettazione del sistema di raffreddamento.</p>	Alta		<p>Valori della tensione di cella maggiore di 4.2 V possono provocare la generazione di CO e CO2 per decomposizione dei carbonati dell'elettrolita [63].</p> <p>La probabilità di esplosione confinata all'interno del modulo dipende dalla quantità di sostanze infiammabili rilasciate e dalla presenza di fonti di innesco.</p>	[63]
48					Stress meccanici da urti, celle non maneggiate con cura durante il processo di assemblamento	<p>Rilascio all'esterno del case della cella di materiale (elettrolita), con possibilità di generazione di reazioni indesiderate (corrosione, corto circuito) all'interno del modulo fino a provocare il thermal runaway della cella</p>	Alta		<p>Presenza di procedure e standard per la produzione, l'assemblaggio e il trasporto delle celle</p>	
49	Casing modulo	Integrità	NO	Rottura del case del modulo	Impatto del veicolo (incidente)	<p>Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.</p> <p>Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.</p>	Alta	Shut down separatore e sistema di venting delle celle	<p>Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente la zona che ospita la batteria a seguito di incendi provocati da incidenti.</p>	
50					Impatto ad alta velocità con detriti presenti sulla carreggiata/urti del fondo per guida su terreno dissestato	<p>Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.</p> <p>Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.</p>	Alta	Shut down separatore e sistema di venting delle celle	<p>Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente il fondo dell'autoveicolo (inspessendo la piastra di protezione) in seguito ad incendi provocati da urti con detriti presenti sulla sede stradale.</p>	

Parte considerata:		CASING								
Id #	Elemento	Caratteristica	Parola Guida	Deviazione	Possibile causa	Conseguenza	Severità del danno	Sistemi di sicurezza	Commenti	Ref #
51	Casing modulo	Integrità	NO	Rottura del case del modulo	Urti/ cadute durante il trasporto	<p>Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.</p> <p>Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.</p>	Alta	Shut down separatore e sistema di venting delle celle	Esistono stringenti procedure per il trasporto in modo da limitare shock meccanici (cadute, impatti, ecc.)	

5 Risultati HazOp

I risultati ottenuti dall'applicazione della metodologia HazOp al sistema di accumulo sono riportati in Tabella 13, dove si elencano le sole sequenze incidentali caratterizzate da un livello di severità "ALTA" per come definita nel presente studio, assieme alle possibili cause iniziatrici della sequenza stessa.

Tabella 13. Sequenze incidentali identificate tramite l'analisi HazOp

Descrizione della sequenza incidentale	Causa
Reazione di corrosione chimica e dissoluzione del rame. Per potenziali di cella bassi (circa 1 V), il potenziale al collettore di corrente aumenta fino al punto in cui il rame inizia ad ossidarsi e si diffonde sotto forma di ioni all'interno dell'elettrolita. Alla seguente ricarica gli ioni di rame si accumulano sulla superficie dell'elettrodo negativo riducendo la permeabilità e rendendo la cella suscettibile alla deposizione di litio (Lithium plating). Il meccanismo accelera la degradazione della cella. Il fenomeno può portare nei casi più gravi a thermal runaway a seguito di un corto circuito interno.	Sovra scarica della cella
Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case della cella. Drastica riduzione del voltaggio della cella. Potenziale thermal runaway.	Corrosione esterna dei terminali dei collettori e corto circuito per presenza di umidità
Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Drastica riduzione del voltaggio del modulo. Potenziale thermal runaway del modulo.	Corto circuito esterno (al pacco batteria)
Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Drastica riduzione del voltaggio del modulo. Potenziale thermal runaway del modulo.	Corto circuito esterno generato da un impatto del veicolo
Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Potenziale thermal runaway del modulo.	Sovra tensione durante la carica
Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Potenziale thermal runaway del modulo.	Sovra corrente durante la carica
A causa della bassa diffusione del Litio nella grafite e/o nell'elettrolita (al di sotto dei 25 °C) si ha la deposizione di Litio metallico e formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo (reazione parassita durante la carica). Il fenomeno causa un aumento dell'impedenza interna della cella e porta a un consumo di Litio disponibile per i processi di carica e scarica e quindi a un invecchiamento della cella (capacity loss). La crescita di dendriti può danneggiare il separatore provocando corto circuiti interni alla cella e a thermal runaway.	Ricarica a bassa temperatura
Possibilità di formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo. La crescita di dendriti può causare corto circuiti interni e portare al thermal runaway.	Sovra carica della cella
Studi rivelano che a temperature superiori a 80 °C vengono innescate reazioni esotermiche dei carbonati di Litio che possono innescare in cascata l'evaporazione dell'elettrolita e il thermal runaway della cella. La temperatura alla quale si innescano queste reazioni dipende dal tipo di sale utilizzato e può scendere fino a 60 °C per elettroliti contenenti LiBF ₄ .	Elevata temperatura di funzionamento della cella
Evaporazione dell'elettrolita e thermal runaway	Elevata temperatura della cella per incendio esterno
Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Danneggiamenti/ presenza di detriti metallici durante l'assemblamento della cella
Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto del veicolo (incidente)

Descrizione della sequenza incidentale	Causa
Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto ad alta velocità con detriti presenti sulla carreggiata/ urti del fondo per guida su terreno dissestato
Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Urti/ cadute durante il trasporto
La presenza di uno strato di separazione/isolamento degli elettrodi non sufficiente può originare il corto circuito interno [13].	Errore nella progettazione e/o assemblaggio della cella
Incremento della probabilità di runaway della cella, a seguito di decomposizione dell'elettrolita e produzione di gas.	Mancata apertura del sistema di venting.
Rilascio all'esterno del case della cella di materiale (elettrolita), con possibilità di generazione di reazioni indesiderate (corrosione, corto circuito) all'interno del modulo fino a provocare il thermal runaway della cella	Stress meccanici da urti, celle non maneggiate con cura durante il processo di assemblaggio
Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella. Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto del veicolo (incidente)
Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella. Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto ad alta velocità con detriti presenti sulla carreggiata/ urti del fondo per guida su terreno dissestato
Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella. Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Urti/ cadute durante il trasporto

Alcune delle cause che teoricamente possono generare sequenze incidentali sono ascrivibili ad errori di produzione, movimentazione ed assemblaggio dei pacchi batterie, e possono essere tenuti sotto controllo attraverso processi di controllo e gestione del processo di produzione, trasporto e assemblaggio del sistema.

Tra i fattori che possono divenire cause di sequenze incidentali, la gestione del pacco batterie all'interno dei parametri operativi, sia in termini di tensione/corrente ed equilibratura delle celle, sia in termini di intervalli ammissibili di temperatura di esercizio, gioca un ruolo fondamentale nella sicurezza delle batterie Litio-ione del tipo NMC. La gestione delle batterie al di fuori degli intervalli operativi non solo può divenire causa di una sequenza incidentale ma deteriora negativamente il comportamento del sistema a seguito di qualsiasi altro tipo di abuso. Questo aspetto mette in evidenza l'importanza dei sistemi ausiliari di controllo e gestione del sistema di accumulo, BMS, e del sistema di condizionamento. In particolare il BMS dovrebbe garantire un'alta affidabilità sia durante il funzionamento normale sia, per quanto possibile, a seguito di urti meccanici del veicolo. Quest'ultimo aspetto è molto importante per assicurare una gestione in sicurezza degli interventi a seguito di urti meccanici in particolare a causa della possibile perdita di stabilità del sistema di accumulo nelle ore o nei giorni successivi ad un abuso meccanico.

Gli urti meccanici, sia con altri veicoli che con oggetti presenti sul fondo stradale e con il manto stradale stesso sono infatti cause iniziatrici di eventi dannosi, stante il posizionamento del sistema di accumulo nella parte inferiore del veicolo la presenza di un'adeguata protezione contro gli urti diviene quindi un aspetto fondamentale per la sicurezza del veicolo.

6 Layer of Protection Analysis (LOPA)

Questo paragrafo descrive la tecnica di analisi del rischio definita Layer of Protection Analysis (LOPA). Il metodo parte dall'analisi di informazioni sviluppate a seguito dell'applicazione della tecnica Hazard and Operability analysis (HAZOP) la cui applicazione sistematica fornisce una lista di pericoli che vengono identificati descrivendone le possibili cause e le relative conseguenze. La LOPA fornisce per ogni sequenza incidentale individuata un elenco di "livelli di protezione" attraverso i quali il pericolo viene prevenuto e o mitigato. La tecnica può fornire indicazioni sul grado di riduzione del rischio associato alla protezione individuata e sulla necessità di prevedere ulteriori misure consistenti nell'introduzione di una Safety Instrumented Function (SIF), ovvero di un ulteriore sistema di protezione.

Ogni livello di protezione consiste in un gruppo di strumenti e/o controlli che funzionano in concerto con gli altri livelli di protezione per evitare o limitare l'evoluzione di una sequenza incidentale. Livelli di protezione caratterizzati da un'alta affidabilità possono essere qualificati come livelli di protezione indipendenti (IPL – Independent Protection Layer). I criteri per qualificare un livello di protezione come indipendente sono i seguenti:

La protezione prevista riduce significativamente il verificarsi della sequenza incidentale analizzata, minimo di un fattore 10;

- La funzione di protezione ha una disponibilità superiore al 90%.
- La funzione di protezione possiede le caratteristiche seguenti:
 - Specificità: Un IPL è progettato specificatamente per prevenire o mitigare la conseguenza di una specifica sequenza incidentale o evento pericoloso (rilascio di materiale, reazione fuggitiva etc.), quando più cause possono portare allo stesso evento pericoloso tutte queste devono portare all'intervento dell'IPL considerato
 - Indipendenza: Un IPL deve essere indipendente da tutti gli altri livelli di protezione associati alla prevenzione/mitigazione dell'evento considerato
 - Affidabilità: Si può far affidamento sul fatto che il sistema entri in funzione quando richiesto. La progettazione deve tener conto sia dei fallimenti sistematici che di quelli random
 - Verificabilità: Il sistema è progettato per una facile e regolare ispezionabilità o verifica della funzionalità. Test periodici e manutenzione del sistema di sicurezza sono necessari per assicurare questa caratteristica.

Solo quei sistemi che soddisfano le richieste di Specificità, Indipendenza, Affidabilità e Verificabilità possono essere classificati come Livelli di Protezione Indipendenti.

La tecnica LOPA viene applicata su un sistema esistente da un team multidisciplinare per determinare i requisiti di sicurezza che i sistemi devono implementare per tenere sotto controllo un determinato rischio. Se applicata in modo quantitativo attraverso l'analisi in oggetto possono essere determinati anche i requisiti "SIL" della Safety instrumented function (Disponibilità minima in termini di fallimenti su chiamata di un sistema di sicurezza) di uno specifico sistema.

Le informazioni richieste dalla LOPA sono contenute nei dati raccolti applicando la tecnica Hazard and Operability analysis (HAZOP). La seguente Tabella 14 riassume il foglio dati per l'applicazione della LOPA, in tale tabella le colonne hanno il seguente significato:

- **Id#**: Identificativo della sequenza incidentale analizzata, mantiene la stessa nomenclatura dell'HazOp;
- **Evento impattante**: L'evento impattante corrisponde alla conseguenza derivante dall'analisi HAZOP;
- **Causa iniziatrice**: E' la causa iniziatrice della sequenza incidentale descritta nell'analisi HAZOP;
- **BPCS**: Sistema di controllo del processo;

- **Allarmi:** Elenco degli allarmi presenti (questa sezione non è stata considerata vista la necessità di ulteriori informazioni sugli allarmi presenti);
- **Mitigazioni aggiuntive:** Elenco dei livelli di protezione presenti;
- **Mitigazioni aggiuntive IPL:** Elenco dei livelli di protezione indipendenti;
- **Note:** Sezione utilizzata per elencare ipotesi e/o considerazioni riguardanti la sequenza incidentale analizzata.

Tabella 14.

Id #	Descrizione dell'evento impattante	Causa iniziatrice	BPCS	Allarmi	Mitigazioni aggiuntive	M.A. IPL	Note
1, 9, 13, 30	Reazione di corrosione chimica e dissoluzione del rame. Per potenziali di cella bassi (circa 1 V), il potenziale al collettore di corrente aumenta fino al punto in cui il rame inizia ad ossidarsi e si diffonde sotto forma di ioni all'interno dell'elettrolita. Alla seguente ricarica gli ioni di rame si accumulano sulla superficie dell'elettrodo negativo riducendo la permeabilità e rendendo la cella suscettibile alla deposizione di litio (Lithium plating). Il meccanismo accelera la degradazione della cella. Il fenomeno può portare nei casi più gravi a thermal runaway a seguito di un corto circuito interno.	Sovra scarica della cella	Il BMS è progettato per interrompere l'utilizzo del modulo al raggiungimento di un potenziale minimo sulla cella a potenziale minore.		Il BMS potrebbe includere funzioni per il riconoscimento del livello di carica e quindi identificare la sovra scarica della cella anche quando questa si verifica a seguito di un prolungato inutilizzo	- Shut down separatore - Sistema di venting	Il BMS dovrebbe essere dotato di un sistema di "autocontrollo" in modo da identificare malfunzionamenti ed interrompere qualsiasi tipo di operazione sulle batterie
3, 38	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case della cella. Drastica riduzione del voltaggio della cella. Potenziale thermal runaway.	Corrosione esterna dei terminali dei collettori e corto circuito per presenza di umidità				- Shut down separatore - Sistema di venting - Alcune progettazioni prevedono fusibili a proteggere ogni cella	Nel caso la presenza di umidità sia generata da una perdita del sistema di raffreddamento esiste la possibilità che il sistema di controllo possa identificare la presenza dell'anomalia.
4, 39	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Drastica riduzione del voltaggio del modulo. Potenziale thermal runaway del modulo.	Corto circuito esterno (al pacco batteria)	Il BMS è progettato per interrompere l'utilizzo del modulo nel caso di superamento di una soglia prestabilita di corrente		Ogni modulo batteria è protetto da un fusibile	- Shut down separatore - Sistema di venting	
5,40	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Drastica riduzione del voltaggio del modulo. Potenziale thermal runaway del modulo.	Corto circuito esterno generato da un impatto del veicolo	Il BMS è progettato per interrompere l'utilizzo del modulo nel caso di superamento di una soglia prestabilita di corrente		Ogni modulo batteria è protetto da un fusibile	- Shut down separatore - Sistema di venting	A seguito di un impatto il BMS potrebbe non essere attivo o in grado di svolgere l'azione richiesta, in questo caso la presenza di fusibili a protezione dei moduli batterie potrebbe ridurre considerevolmente la probabilità di accadimento.

Id #	Descrizione dell'evento impattante	Causa iniziatrice	BPCS	Allarmi	Mitigazioni aggiuntive	M.A. IPL	Note
6, 41	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Potenziale thermal runaway del modulo. Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Potenziale thermal runaway del modulo.	Sovra tensione durante la carica	Il BMS è progettato per inibire la ricarica del modulo se la tensione del caricatore è troppo elevata.		Ogni modulo batteria è protetto da un fusibile	- Shut down separatore - Sistema di venting	
7, 10, 42	Alta produzione di calore per effetto Joule e superamento dei limiti di stabilità termica della cella. Rigonfiamento del case delle celle. Potenziale thermal runaway del modulo.	Sovra corrente durante la carica	Il BMS è progettato per inibire la ricarica del modulo se la corrente del caricatore è troppo elevata.		Il sistema di carica EVSE include un fusibile. Ogni modulo batteria è protetto da un fusibile	- Shut down separatore - Sistema di venting	
8, 31	A causa della bassa diffusione del Litio nella grafite e/o nell'elettrolita (al di sotto dei 25 °C) si ha la deposizione di Litio metallico e formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo (reazione parassita durante la carica). Il fenomeno causa un aumento dell'impedenza interna della cella e porta a un consumo di Litio disponibile per i processi di carica e scarica e quindi a un invecchiamento della cella (capacity loss). La crescita di dendriti può danneggiare il separatore provocando corto circuiti interni alla cella e a thermal runaway.	Ricarica a bassa temperatura	BMS? (Vedi note)				Il sistema di raffreddamento dovrebbe assumere anche le funzioni di "condizionamento" e mantenere la temperatura all'interno dell'intervallo operativo in fase di ricarica.
14, 15, 23, 28, 43	Possibilità di formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo. La crescita di dendriti può causare corto circuiti interni e portare al thermal runaway.	Sovra carica della cella	Il BMS è progettato per mantenere l'equalizzazione di tutte le celle e interrompere la ricarica del modulo al raggiungimento della tensione massima di progetto sulla singola cella			- Shut down separatore (vedi nota 2) - Sistema di venting	1. La funzione di equalizzazione delle celle non è una funzione di sicurezza e deve poter tener conto di diverse variabili per cui la sua affidabilità non risulta sempre alta. 2. Separatori che funzionano efficacemente per applicazioni da 5 Wh (telefoni cellulari) potrebbero non assicurare la sicurezza in sistemi da 15 kWh come le auto elettriche.

Id #	Descrizione dell'evento impattante	Causa iniziatrice	BPCS	Allarmi	Mitigazioni aggiuntive	M.A. IPL	Note
16, 17, 21,22, 26	Studi rivelano che a temperature superiori a 80 °C vengono innescate reazioni esotermiche dei carbonati di Litio che possono innescare in cascata l'evaporazione dell'elettrolita e il thermal runaway della cella. La temperatura alla quale si innescano queste reazioni dipende dal tipo di sale utilizzato e può scendere fino a 60 °C per elettroliti contenenti LiBF ₄ .	Elevata temperatura di funzionamento della cella	Il BMS controlla la temperatura di ciascuna cella: - regola il sistema di raffreddamento - interrompe l'erogazione di corrente da parte dei moduli				- Shut down/ fusione del separatore - Sistema di venting
18	Evaporazione dell'elettrolita e thermal runaway	Elevata temperatura della cella per incendio esterno					In letteratura sono riportati molteplici eventi incidentali dove il pacco batterie è stato coinvolto nella combustione innescata da scariche di alta tensione (corto circuiti), dovute a collisioni stradali, sugli elementi di rivestimento del veicolo.
29	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Danneggiamenti/ presenza di detriti metallici durante l'assemblaggio della cella					Controllo di qualità durante la produzione. Questo tipo di problema dovrebbe essere individuato durante la prima carica della cella (formazione SEI) che spesso viene eseguita dal produttore prima della commercializzazione.
32	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto del veicolo (incidente)			Protezione della zona che ospita i moduli		Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente la zona che ospita la batteria a seguito di incendi provocati da incidenti.
33	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto ad alta velocità con detriti presenti sulla carreggiata / urti del fondo per guida su terreno dissestato			Protezione della zona che ospita i moduli		Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente il fondo dell'autoveicolo (ispessendo la piastra di protezione) in seguito ad incendi provocati da urti con detriti presenti sulla sede stradale.
34	Corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Urti/ cadute durante il trasporto					Esistono stringenti procedure per il trasporto in modo da limitare shock meccanici (cadute, impatti, ecc.)

Id #	Descrizione dell'evento impattante	Causa iniziatrice	BPCS	Allarmi	Mitigazioni aggiuntive	M.A. IPL	Note
35	La presenza di uno strato di separazione/isolamento degli elettrodi non sufficiente può originare il corto circuito interno.	Errore nella progettazione e/o assemblaggio della cella					Standard di produzione e test delle celle precommercializzazione. La prima carica (formazione dello stato di passivazione all'anodo) avviene spesso sul luogo di produzione.
47	Incremento della probabilità di runaway della cella, a seguito di decomposizione dell'elettrolita e produzione di gas.	Mancata apertura del sistema di venting.	La sequenza incidentale che porta alla presente causa di guasto ha una o più cause iniziatrici diverse (tutte le cause che possono originare thermal runaway). Per questo motivo lo scenario non viene ulteriormente analizzato e si rimanda a quanto già analizzato nel presente lavoro.				
48	Rilascio all'esterno del case della cella di materiale (elettrolita), con possibilità di generazione di reazioni indesiderate (corrosione, corto circuito) all'interno del modulo fino a provocare il thermal runaway della cella	Stress meccanici da urti, celle non maneggiate con cura durante il processo di assemblamento					Presenza di procedure e standard per la produzione, l'assemblaggio e il trasporto delle celle
49	Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella. Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto del veicolo (incidente)			Protezione della zona che ospita i moduli	- Shut down separatore - Sistema di venting	Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente la zona che ospita la batteria a seguito di incendi provocati da incidenti.
50	Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella. Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Impatto ad alta velocità con detriti presenti sulla carreggiata / urti del fondo per guida su terreno dissestato			Protezione della zona che ospita i moduli	- Shut down separatore - Sistema di venting	Storicamente alcune case costruttrici hanno rinforzato meccanicamente il fondo dell'autoveicolo (inispessendo la piastra di protezione) in seguito ad incendi provocati da urti con detriti presenti sulla sede stradale.
51	Il possibile ingresso di umidità e/o acqua all'interno del modulo può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella. Il possibile danneggiamento del sistema di raffreddamento può comportare il corto circuito interno e generazione di calore fino a provocare il thermal runaway della cella.	Urti/ cadute durante il trasporto				- Shut down separatore - Sistema di venting	Esistono stringenti procedure per il trasporto in modo da limitare shock meccanici (cadute, impatti, ecc.)

7 Risultati (LOPA)

Per ognuna delle sequenze incidentali identificate attraverso l'analisi HazOp sono stati elencati attraverso la LOPA tutte le protezioni ed i sistemi atti a prevenirne o limitarne gli effetti.

I risultati di tale analisi sono affetti dall'accuratezza delle informazioni disponibili riguardo alla presenza dei sistemi di sicurezza e dalla mancanza di informazioni dettagliate sui parametri operativi degli stessi. La generalità del presente studio non ha permesso di condurre un'analisi dettagliata e completa, che d'altra parte si sarebbe altrimenti trasformata nell'analisi di un'applicazione specifica perdendo di generalità.

I risultati della LOPA, per quanto utili all'identificazione delle strategie di protezione del sistema per le diverse sequenze incidentali identificate, non permettono di verificarne l'efficacia nonché di dare un giudizio sulla priorità di eventuali interventi di implementazione di misure di protezione ulteriori.

Per contro preme precisare ancora una volta che un'analisi dettagliata non può prescindere dalla definizione di un sistema specifico e dei parametri che lo caratterizzano perdendo quindi di generalità.

L'analisi ha comunque permesso di mettere ancora una volta in evidenza come il sistema di gestione BMS sia da considerarsi fondamentale non solo nella gestione del sistema di accumulo, ma anche nella diagnosi e nell'identificazione di deviazione dal normale funzionamento permettendo di intraprendere azioni necessarie alla riduzione del danno sia per gli occupanti (permettendo una preventiva evacuazione del veicolo), sia per il sistema nel suo complesso (disabilitando funzioni etc.).

E' da sottolineare come il BMS costituisca inoltre l'unico strumento in grado di dare informazioni utili ai soccorritori che si trovano ad intervenire a seguito di un evento incidentale con urto del veicolo e possibile danneggiamento del sistema di accumulo. Le informazioni fornite in questo caso non solo possono essere utili per la gestione dell'emergenza ma anche fornire indicazioni dello stato del sistema per identificare situazioni che possono portare al degrado ritardato nel tempo dello stesso.

8 Conclusioni

IL presente studio ha individuato tramite l'utilizzo della tecnica di analisi del rischio HazOp una serie di sequenze incidentali caratterizzanti i sistemi di accumulo Litio-ione tipo NMC nella specifica applicazione in ambito automotive. Lo studio ha descritto le cause e le possibili conseguenze di ognuna delle sequenze incidentali individuate mettendo in evidenza quelle per le quali i danni causati possono ripercuotersi sugli utilizzatori o il pubblico.

Tale base di sequenze incidentali è stata poi utilizzata all'interno di un'analisi LOPA per evidenziare i livelli di protezione presenti.

L'analisi ha mostrato come le celle Litio-ione del tipo considerato necessitino del mantenimento di condizioni di temperatura in un intervallo adeguato per assicurarne il corretto funzionamento, questo aspetto, oltre a prolungare la vita utile delle batterie, permette soprattutto il mantenimento delle capacità iniziali di reagire positivamente a condizioni di abuso. Per questo motivo sia il BMS che il sistema di condizionamento (raffreddamento e/o riscaldamento) dei moduli batteria rappresentano sistemi critici sia per la gestione che per la sicurezza del sistema nel suo complesso. Tali sistemi dovrebbero essere anche convenientemente protetti da urti meccanici ragionevolmente prevedibili ed assicurare un elevato grado di affidabilità a seguito di tali eventi incidentali.

L'analisi ha inoltre evidenziato l'importanza della protezione dei moduli e delle celle (generalmente posizionati sul fondo del veicolo nelle auto elettriche) in caso di urti esterni, sia a seguito di incidenti con altri veicoli che da impatti con detriti o irregolarità del manto stradale ad alta velocità.

8.1 Considerazioni derivanti dall'analisi storica degli incidenti

Avendo preso a riferimento il sistema cella come oggetto dell'analisi lo studio non prende in considerazione alcuni dei rischi per l'utilizzatore quali in particolare il rischio elettrico. L'analisi degli incidenti in campo automotive ha tuttavia evidenziato che in caso di incidenti stradali con danneggiamento del sistema elettrico esiste la possibilità che l'alto voltaggio del sistema provochi scariche elettriche le quali, anche quando non rappresentino un pericolo diretto per l'utilizzatore del veicolo, possono generare l'ignizione di parti combustibili del veicolo (sedili ed altre forniture), generando in breve tempo principi di incendio che diminuiscono il tempo disponibile da parte dei soccorritori per mettere in sicurezza gli occupanti del veicolo coinvolto prima che l'estensione dell'incendio possa arrecare danno agli stessi. Questa tipologia di scenario potrebbe limitare, in casi specifici, il tempo di evacuazione in sicurezza del veicolo rispetto a quanto avviene nei veicoli con alimentazione tradizionale.

L'analisi storica degli incidenti ha inoltre evidenziato come alcuni problemi originati in particolare da abusi meccanici comportino il fallimento pericoloso del sistema con tempi di ritorno anche di alcuni giorni dopo l'evento. Questa osservazione porta da un parte a rinforzare l'importanza del mantenimento in efficienza dei sistemi di gestione e monitoraggio del processo anche a seguito di urti del veicolo, dall'altra mette in evidenza una problematica nuova rispetto alla gestione dei veicoli incidentati tradizionali.

8.2 Criticità

Le criticità riscontrate nello studio sono prevalentemente conseguenza della mancanza di informazioni dettagliate sulla composizione e gestione del sistema.

Le suddette criticità sono quindi riassumibili nelle seguenti categorie:

- Mancanza di informazioni sui layout dei sistemi implementati (Sistema di condizionamento del pacco batterie etc.)
- Mancanza di informazioni sullo specifico hardware e software di gestione del BMS

- Mancanza di informazioni sui controlli e gli allarmi implementati nelle applicazioni specifiche (tali dati possono essere diversi per i diversi costruttori)
- Mancanza di dati di affidabilità per i sistemi ed i componenti

Funzioni evidenziate come fondamentali nel mantenimento in sicurezza del sistema come il BMS e l'impianto di condizionamento per regolare la temperatura nelle varie fasi operative possono essere realizzate con diverse filosofie ed architetture. La scelta di un particolare sistema piuttosto che un altro influisce sulle sequenze incidentali fungendo da protezione verso alcune o potenzialmente originandone altre in caso di malfunzionamenti (Ad esempio un sistema di condizionamento a liquido isola il sistema verso l'esterno limitando al minimo le perdite di materiali pericolosi in caso di guasto di una cella, ma origina scenari incidentali per perdita di liquido refrigerante all'interno del pacco batterie che non sarebbe presente nel caso il raffreddamento venisse effettuato utilizzando l'aria ambiente).

Il sistema di gestione BMS potrebbe esso stesso subire dei malfunzionamenti in grado di influire sullo stato delle celle. Al di là delle garanzie di mantenere la più bassa possibile l'indisponibilità di tale sistema, un'analisi specifica dei modi di guasto di uno specifico sistema di gestione potrebbe migliorare la sicurezza del veicolo inserendo protezioni aggiuntive verso i modi di guasto le cui conseguenze sono ritenute inaccettabili.

L'assenza di dati riguardanti l'affidabilità dei componenti rende impossibile ed impropria l'estensione del presente studio ad una più accurata analisi del rischio. Il presente studio si è limitato infatti nell'identificare delle possibili sequenze incidentali senza esprimersi sulla effettiva probabilità che tali sequenze incidentali possano effettivamente verificarsi.

La mancanza di dati affidabilistici rende inoltre l'applicazione LOPA un esercizio qualitativo senza la possibilità di verificare effettivamente quali delle sequenze incidentali debbano richiedere maggiore attenzione o protezioni aggiuntive.

9 Abbreviazioni, acronimi e definizioni

BMS	Battery Management System (Sistema elettronico associate ad un pacco di batterie che controlla e gestisce in modo sicuro lo stato elettrico e termico controllando l'ambiente e che comunica lo stato della batteria al controllore del Sistema nel suo complesso (es: Vehicle Management System (VMS) e/o Energy Management System (EMS)).
BPCS	Basic Process Control System
Caratteristica	Proprietà qualitativa o quantitativa di un elemento alla quale viene applicata la parola guida per ricercare deviazioni dal normale funzionamento, cause e conseguenze
CID	Current Interrupt Device
Conseguenza	Effetto di un evento incidentale, valutato ai fini della presente analisi HazOp esclusivamente in termini di rilascio (ubicazione, tipologia e portata/massa rilasciata).
Danno	Entità della conseguenza negativa a seguito del verificarsi di un evento incidentale. La sua valutazione può essere fatta tramite funzioni matematiche o in termini qualitativi tramite parere di esperti; può quindi essere espressa sia in termini quantitativi (giorni di infortunio, perdite economiche, vite perdute), sia in termini qualitativi
EC	Ethylene Carbonate (Carbonato di etilene)
EMC	Ethymethyl Carbonate (Etilmetilcarbonato)
Elemento	Costituente della parte del quale si identificano una o più caratteristiche importanti per l'esercizio del sistema
EV	Electric vehicle (Veicolo elettrico)
Eventi Iniziatori	Evento (guasto, rottura, errore) che provoca una deviazione dal funzionamento ordinario del sistema, e che potrebbe dare origine ad una sequenza incidentale.
EVSE	Electric Vehicle Supply Equipment
FAA	Federal Aviation Administration
Funzionamento ordinario	Funzionamento dell'impianto/sistema secondo le specifiche del costruttore.
HAZOP	Hazard and Operability Analysis.
HEV	Hybrid electric vehicle (Veicolo elettrico ibrido)

IPL	Livello di Protezione Indipendente
LOPA	Layer of Protection Analysis
NMC	Nickel, Manganese, Cobalto
Parola guida	Parola che aiuta il processo sistematico di ricerca di deviazioni dal normale funzionamento della caratteristica dell'elemento considerato
Parte	Sezione del sistema presa a riferimento per lo sviluppo dell'analisi
Pericolo	Qualunque condizione di un sistema, dovuta a proprietà o qualità intrinseche delle sostanze in esso contenute, o derivante dalle condizione di funzionamento degli attrezzi, macchine, dispositivi ecc., potenzialmente in grado di causare danni ad un determinato target di riferimento (ambiente, popolazione etc.).
PLs	Livelli di Protezione
PVDF	Polivinildenfloruro
RX	Data Receiver
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SIL	Safety Integrity Level
SOC	State of Charge (Capacità disponibile della batteria o sistema in uso, utilizzato per stimare la corrente di carica di una batteria in uso).
TX	Data Transmitter

10 Riferimenti bibliografici

1. Kokam, "Material Safety Data Sheet", rev 13, September 17, 2013 - KokamTM, trademark of Kokam Co., Ltd
2. The Fire Protection Research Foundation, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", July 2011 Fire Protection Research Foundation
3. Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Gleb Yushin; "Li-ion battery materials: present and future", *Materials Today*, Volume 18, number 5, June 2015.
4. F. Vellucci, V. Sglavo, G. Pede, E. Pasca, V. Malvaldi, S. Scalari, "Life cycles test on a lithium battery system"
5. J. Li, Z. Zhu, "Battery Thermal Management Systems of Electric Vehicles", Master's Thesis in Automotive Engineering, Department of Applied Mechanics - Division of Vehicle Engineering & Autonomous Systems Road Vehicle Aerodynamics and Thermal Management Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 2014
6. NFPA, "NFPA's Alternative fuel vehicle safety training programme", *Emergency field guide* 2015
7. "Electric vehicle charging station guidebook", Vermont energy investment corporation, Giugno 2014
8. "Electric Vehicle Supply Equipment (EVSE)", Market and industry scoping report, Energy star, Settembre 2013
9. https://www.faa.gov/about/office_org/headquarters_offices/ash/ash_programs/hazmat/aircarrier_info/media/battery_incident_chart.pdf
10. <http://www.fyens.dk/article/1731574:Indland-Fyn--Faerge-tidligst-paa-vandet-igen-om-seks-dage?rss>
11. <https://ing.dk/artikel/forlaengerledning-til-ombygget-elbil-skyld-i-brand-pa-faerge-114022>
12. <http://chinaautoweb.com/2011/04/hangzhou-halts-all-electric-taxis-as-a-zotye-langyue-multipla-ev-catches-fire/>
13. <http://chinaautoweb.com/2011/06/battery-pack-defects-blamed-for-zotye-ev-fire/>
14. <https://wheels.blogs.nytimes.com/2011/11/11/chevy-volt-fire-prompts-federal-investigation-into-lithium-ion-batteries/?ref=automobiles>
15. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2011-11-11/gm-volt-battery-fire-is-said-to-prompt-u-s-probe-into-electric-car-safety>
16. http://www.nytimes.com/2011/11/26/business/regulators-investigate-chevrolet-volt-battery.html?_r=2&ref=automobiles
17. https://en.wikipedia.org/wiki/Plug-in_electric_vehicle_fire_incidents
18. <https://www.reuters.com/article/us-gm-volt-idUSTRE7AO1SH20111126?type=GCA-GreenBusiness&feedType=RSS&feedName=GCA-GreenBusiness&rpc=43>
19. <https://wheels.blogs.nytimes.com/2011/12/30/fisker-recalling-239-karma-electric-cars-for-fire-hazard/?ref=automobiles>
20. C. Qi, Y. Zhu, F. Gao, S. Wang, K. Yang, Q. Jiao, "Safety analysis of Lithium-ion batteries by rheology-mutation theory coupling with fault tree method", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2017 (1-9)
21. <http://autoweek.com/article/car-news/official-claims-fisker-karma-blame-texas-house-fire-update-statement-fisker-karma>
22. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2012-05-18/fisker-karma-fire-in-texas-garage-being-probed-by-nhtsa>
23. <http://www.greencarcongress.com/2012/05/bydcrash-20120528.html>
24. <http://www.greencarcongress.com/2012/08/byde6-20120810.html>
25. <https://www.wired.com/2012/08/fisker-karma-fire-part-deux/>
26. http://www.greencarreports.com/news/1078412_second-fisker-karma-fire-casts-fresh-doubt-on-plug-in-hybrid
27. <http://www.dailytech.com/Faulty+Cooling+Fan+to+Blame+for+Latest+Fisker+Karma+Fire+Recall+>

-
- Initiated/article25448.htm
28. <http://www.greencarcongress.com/2012/08/fisker-20120818.html>
 29. http://www.greencarreports.com/news/1079368_chrysler-yanks-plug-in-hybrid-test-fleet-off-roads-will-replace-batteries
 30. <https://wheels.blogs.nytimes.com/2012/11/02/mystery-at-port-newark-why-did-17-plug-in-cars-burn/>
 31. http://www.motorauthority.com/news/1080183_fisker-karmas-catch-fire-after-being-submerged-by-hurricane-sandy-flood
 32. http://www.greencarreports.com/news/1080276_sandy-flood-fire-followup-fisker-karma-battery-not-at-fault
 33. http://www.nytimes.com/2013/03/28/business/gs-yuasa-discovers-problems-with-its-car-battery.html?emc=eta1&_r=2&
 34. <http://www.greencarcongress.com/2013/03/mmc-20130327.html>
 35. <http://insideevs.com/mitsubishi-extends-production-halt-on-outlander-phev-as-perplexing-battery-investigation-continues/>
 36. <https://wheels.blogs.nytimes.com/2013/10/02/highway-fire-of-tesla-model-s-included-its-lithium-battery/>
 37. <http://www.hybridcars.com/tesla-model-s-fire/>
 38. http://www.nytimes.com/2013/10/04/business/car-fire-a-test-for-high-flying-tesla.html?ref=automobiles&_r=0
 39. <http://www.nytimes.com/2013/11/08/business/another-fire-raises-questions-for-tesla.html>
 40. http://www.greencarreports.com/news/1088588_tesla-fires-nhtsa-will-probe-warranty-to-cover-fire-damage-ride-height-tweak
 41. http://www.nytimes.com/2013/11/20/business/us-safety-agency-opens-inquiry-into-tesla-fires.html?ref=automobiles&_r=0
 42. <http://insideevs.com/nhtsa-opens-formal-investigation-into-13108-2013-tesla-model-s-sedans-sold-in-us/>
 43. <http://jalopnik.com/the-tesla-model-s-now-with-road-debris-crushing-titani-1553544362>
 44. <http://www.businessinsider.com/february-1st-toronto-tesla-fire-2014-2?IR=T>
 45. <https://longtailpipe.com/2015/09/03/nissan-leaf-catches-fire-in-north-texas-no-clear-information-available/>
 46. <https://www.fvn.no/nyheter/lokalt/Tesla-tok-fyr-og-brant-helt-ut-468805b.html>
 47. <https://www.aftenposten.no/norge/i/XM1B/Tesla-antente-under-lading-og-brant-opp>
 48. <http://www.vg.no/forbruker/bil-baat-og-motor/elbil/tesla-brannen-kortslutning-i-bilen-men-vet-ikke-hvorfor/a/23640710/>
 49. <http://www.teslarati.com/tesla-short-circuit-cause-for-model-s-norway-fire/>
 50. <http://jalopnik.com/tesla-model-s-batteries-violently-explode-in-fatal-cras-1788561054>
 51. <https://electrek.co/2016/07/12/bmw-i3-police-car-caught-on-fire-in-rome-video/>
 52. <https://arstechnica.com/cars/2016/08/tesla-model-s-france-battery-fire/>
 53. <https://electrek.co/2016/08/15/tesla-model-s-catches-fire-test-drive-france/>
 54. <https://electrek.co/2017/03/31/tesla-model-s-fire-manchester-crash/>
 55. <http://www.nbcnews.com/business/autos/tesla-under-fire-after-explosive-crash-n722541>
 56. <http://www.telegraph.co.uk/news/2017/07/10/electric-car-gutted-flames-set-fire-charging/>
 57. U. Bergstrom, A. Gustafsson, L Hagglund, C. Lejon, D. Sturk, T. Tengel, "Vented gases and aerosols of Automotive Li-ion LFP and NMC batteries in Humified Nitrogen under thermal load" Dicembre 2015.
 58. Hendricks, C., Williard, N., Mathew, S., Pecht, M., "A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries", Journal of Power Sources 297, 113–120 (2015)
 59. C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R.T. Long, "Lithium-ion Batteries Hazard and Use Assessment", The Fire Protection Research Foundation. July 2011.

-
60. http://batteryuniversity.com/learn/article/elevating_self_discharge
 61. P. Arora, M. Doyle, R.E. White, "Review on ageing mechanisms of different Li-ion batteries for automotive applications" *Proc. Electrochem. Soc.* 98–16 (1999) 553–572.
 62. J. Vetter a, P. Novak a, M.R. Wagner b, C. Veitb, K.-C. Moller b, J.O. Besenhard b, M. Winter b, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouch, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries" *Journal of Power Sources* 147 (2005) 269–281.
 63. F.Vellucci, G. Pede, "Sviluppo di moduli batterie Litio-ione per avviamento e trazione non automotive" *Ricerca di Sistema Elettrico ENEA*, Settembre 2011
 64. D.D. MacNeil, D. Larcher, J.R. Dahn, "Comparison of the Reactivity of Various Carbon Electrode Materials with Electrolyte at Elevated Temperature", *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3596–3602.
 65. T. Zheng, A.S. Gozdz, G.G. Amatucci, "Reactivity of the Solid Electrolyte Interface on Carbon Electrodes at Elevated Temperatures", *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4014–4018.
 66. Daniel H. Doughty, Ph.D., Ahmad A. Pesaran, Ph.D., "Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance", U.S. Department of Energy, Office of EnergyEfficiency & Renewable Energy, NREL, October 2012
 67. Orendorff, C.J., "The role of separators in Lithium-ion Cell Safety", *The Electrochemical Society* (2012)
 68. Peabody, C., Arnold, C.B., "The role of mechanically induced separator creep in lithium-ion battery capacity fade", *Journal of Power Sources* 196, 8147–8153 (2011).
 69. D. H. Doughty, A. A. Pesaran, "Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance", NREL October 2012
 70. Zhang, S.S., Jow, T.R., "Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery", *Journal of Power Sources* 109, 458-464 (2002).
 71. E.P. Roth, C. Orendorff, "Presentation to Advanced Automotive Battery and EC Capacitor Conference", June 8-12, 2009, Long Beach, California.
 72. C. Lin, A. Tang, H. Mu, W. Wang, C. Wang, "Aging mechanism of Electrode Materials in Lithium-Ion batteries for electric vehicles", *Journal of Chemistry*, Volume 2015.