



# Dal Progetto Accumulo al Progetto Elettromobilità: storia delle attività sulla Sicurezza in ENEA



*13 DICEMBRE 2018 - ROMA*

**Responsabile delle attività sulla sicurezza:**  
Dott.ssa Cinzia Di Bari (ENEA DTE PCU STMA)

**Collaborazioni:** Ing. Carla Menale (Università «Sapienza», Roma)



1101 0110 1100  
0101 0010 1101  
0001 0110 1110  
1101 0010 1101  
1111 1010 0000



CINZIA DI BARI, ENEA e CARLA MENALE, Sapienza Università di Roma

ALESSANDRO BACALONI, Insigna Sapienza Università di Roma

MARCO CARCASSI, Università degli Studi di Pisa

ROBERTO RONCELLA, Università degli Studi di Pisa

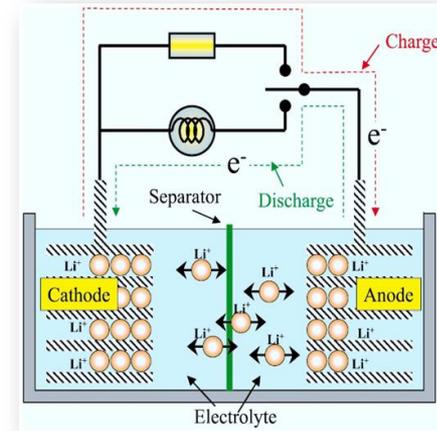
PAOLA RUSSO, Sapienza Università di Roma

# Accumulatori Litio - ione: problematiche di sicurezza



## Importanza degli studi sulla sicurezza

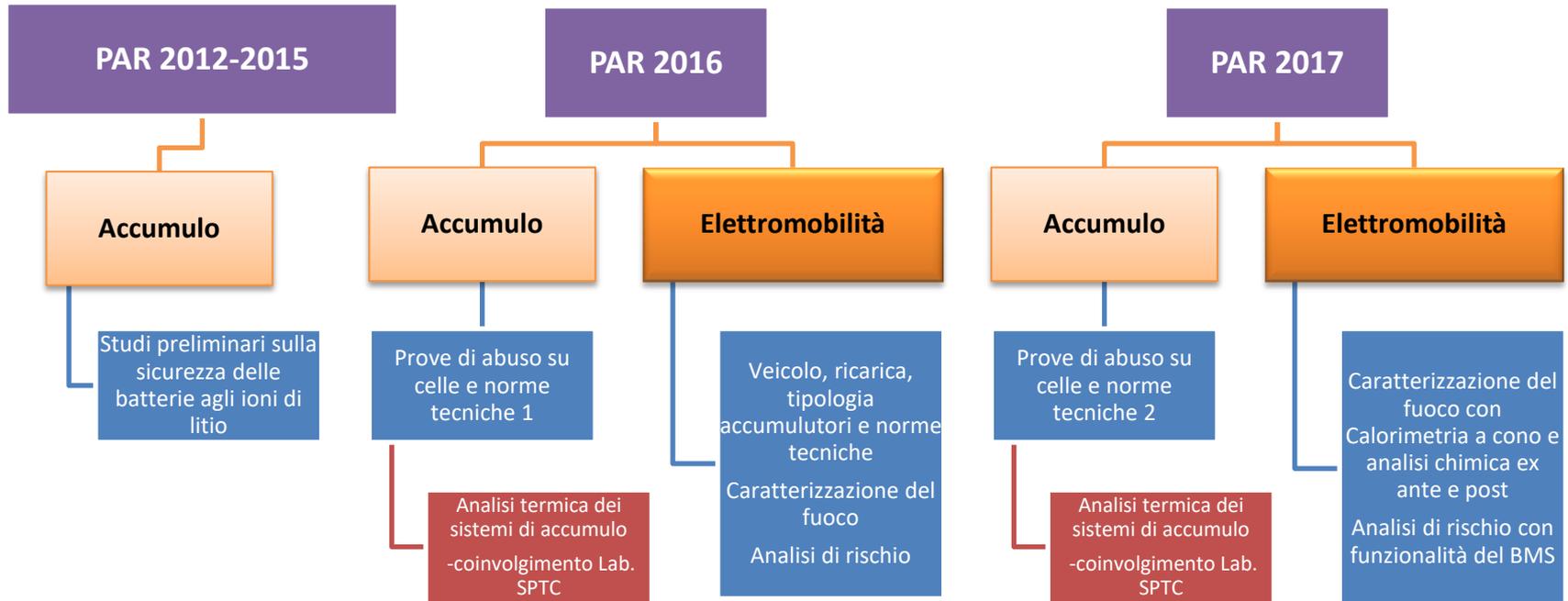
- ✓ Una nuova tecnologia in Italia
- ✓ Composizione chimica e condizioni di uso: presenza di carbonio e Ossigeno
- ✓ Confronto con accumulatori al Piombo: norme giuridiche per il trasporto di merci pericolose, assenza di norme giuridiche per i locali di accumulo e di altre norme sulla prevenzione dei rischi

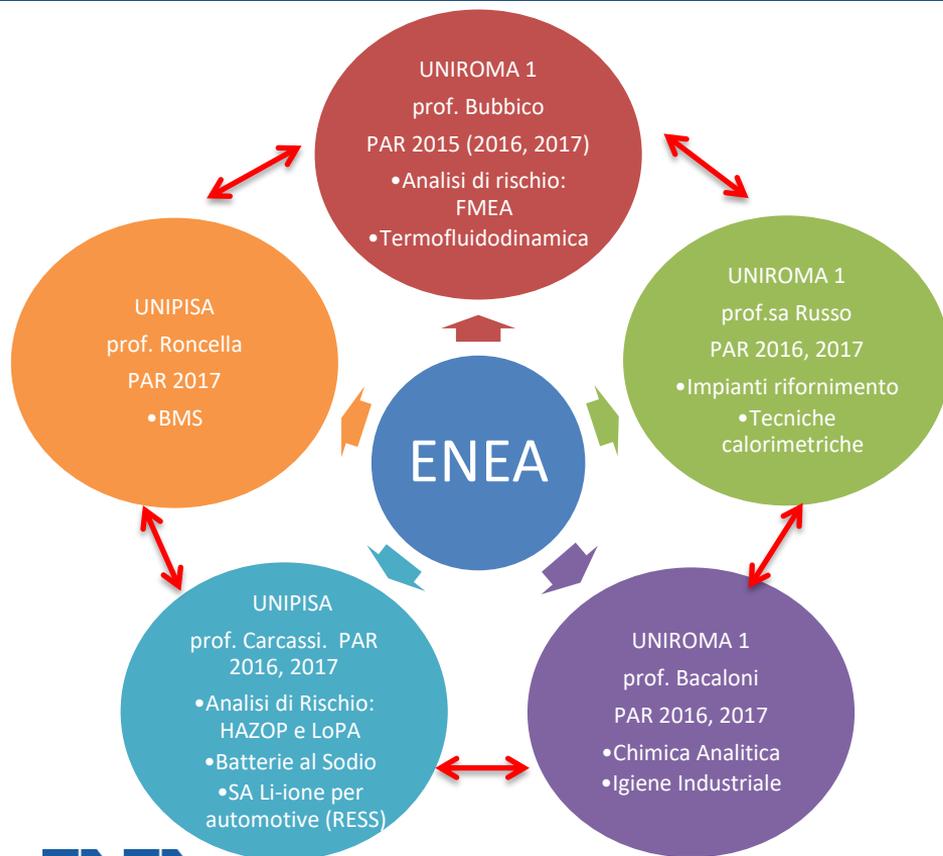


Accadimento di diversi **incidenti** connessi all'impiego di batterie a ioni di litio in diversi sistemi.

**Uno dei primi incidenti** coinvolse la Apple nel 1995: le batterie furono sovraccaricate durante un test effettuato su un nuovo computer portatile.

Gli studi nascono nel 2012 nel Laboratorio VEBIM, ora **Laboratorio STMA** (G. Pede – A. Genovese dal 1 marzo 2018) e continuano in STMA, insieme a **ISER CAS SPI**.





Il 21 giugno 2017 hanno stipulato un **Accordo di Collaborazione** relativo alla "gestione della sicurezza dei sistemi di accumulo elettrochimici innovativi già presenti sul mercato, o in fase di pre-commercializzazione (tecnologie Litio-ione e Sodio ad alta temperatura)

# Rapporti tecnici in EV (Responsabile Scientifico degli AdC: C. Di Bari)

## PAR 2016 (2 + 3)

### ENEA

#### RdS/PAR2016/244

Le soluzioni costruttive della alimentazione elettrica e dell'interfaccia di ricarica adottate dai produttori di veicoli elettrici: studio propeudeutico alla individuazione dei pericoli  
C. Di Bari & P. Russo e P. Papillo (UniRoma 1)

#### RdS/PAR2016/243

Norme tecniche per elettromobilità e sicurezza  
C. Di Bari, S. Constà, G. Marconi & P. Russo, P. Papillo (UniRoma 1)

### UNIVERSITA'

#### RdS/PAR2016/245

Sapienza Università di Roma - Dipartimento di Chimica  
Sistemi di accumulo litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico-analitica di sostanze chimiche residue da prove di abuso  
A. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna, G. Maresca

#### RdS/PAR2016/242

Università di Pisa – DIC1  
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

#### RdS/PAR2016/241

Sapienza Università di Roma - DICMA  
La ricarica di veicoli elettrici: studio preliminare alla modellazione delle distanze di sicurezza  
P. Russo, P. Papillo

## PAR 2017 (2 + 5) + WS 19 aprile 2018

### ENEA

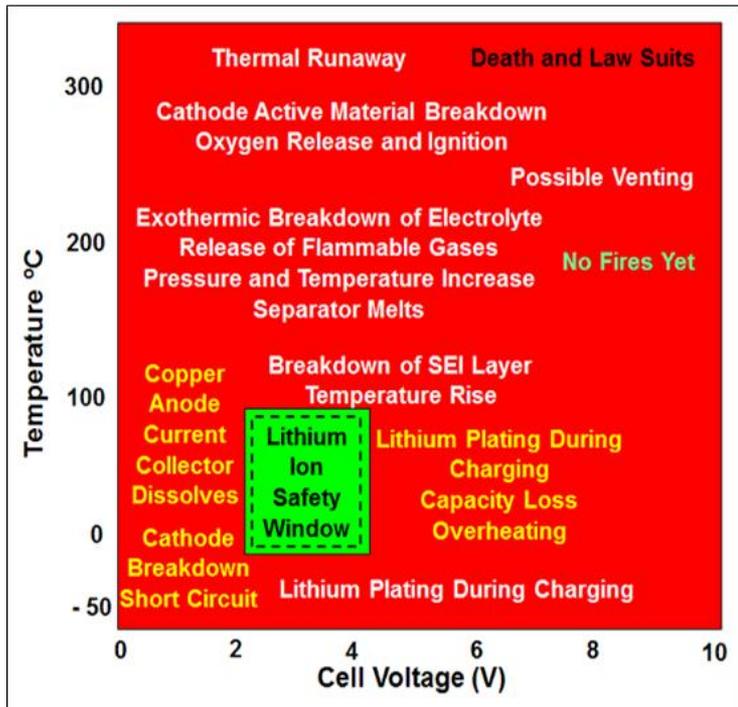
1. Test di caratterizzazione e calorimetria a cono condotti su celle di interesse automotive (C. Di Bari & M. Mazzaro, con i contributi di I. Morriello, V. Sglavo, A. Tati)
2. Incidenti di interesse per la elettromobilità: proposte di analisi (Cinzia Di Bari)

### UNIVERSITA'

1. Studio preliminare sulla gestione delle deviazioni dal normale funzionamento di un sistema di accumulo automotive da parte del BSM, mediante tecniche di analisi di rischio." (M. Schiavetti, T. Pini, M. Carcassi)
2. Sistemi di accumulo Litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico-analitica di sistemi Litio – ione, ex ante ed ex post prove di simulazione di incidenti". (A. Bacaloni, S. Insogna)
3. Studio sulle caratteristiche funzionali dei BMS per applicazioni automotive e sulle loro possibili implementazioni; valutazioni sull'affidabilità e sulle implicazioni relative alla sicurezza di sistema (F.Baronti, A. Carloni, R. Di Rienzo, R. Roncella, R. Saletti)
4. Analisi HazOp specifica di BMS per applicazioni automotive (con riferimento a realizzazione qualificata automotive in ambito open hardware disponibile presso il Fraunhofer Institute). (F. Baronti, A. Carloni, R. Di Rienzo, R. Roncella, R. Saletti)
5. Operazioni di ricarica di veicoli elettrici: la misura dell'HRR per la modellazione delle distanze di sicurezza.( Paola Russo, M.L. Mele)

**In corso di pubblicazione**





## Electrical characteristics

Nominal voltage (V)	3,6	3,6
Average capacity C/3 after charge to 4.0 V/cell (Ah)	41	27
Minimum capacity C/3 after charge to 4.0 V/cell (Ah)	39	25
Specific energy after charge to 4.0 V/cell (Wh/kg)	136	124
Energy density after charge to 4.0 V/cell (Wh/dm <sup>3</sup> )	285	252
Specific power (30s peak 50% DOD) (W/kg)	794	987
Power density (30s peak 50% DOD) (W/dm <sup>3</sup> )	1667	2000

## Mechanical characteristics

Diameter (mm)	54.3	54.3
Height (mm)	222	163
Typical weight (kg)	1.07	0.77
Volume (dm <sup>3</sup> )	0.51	0.38

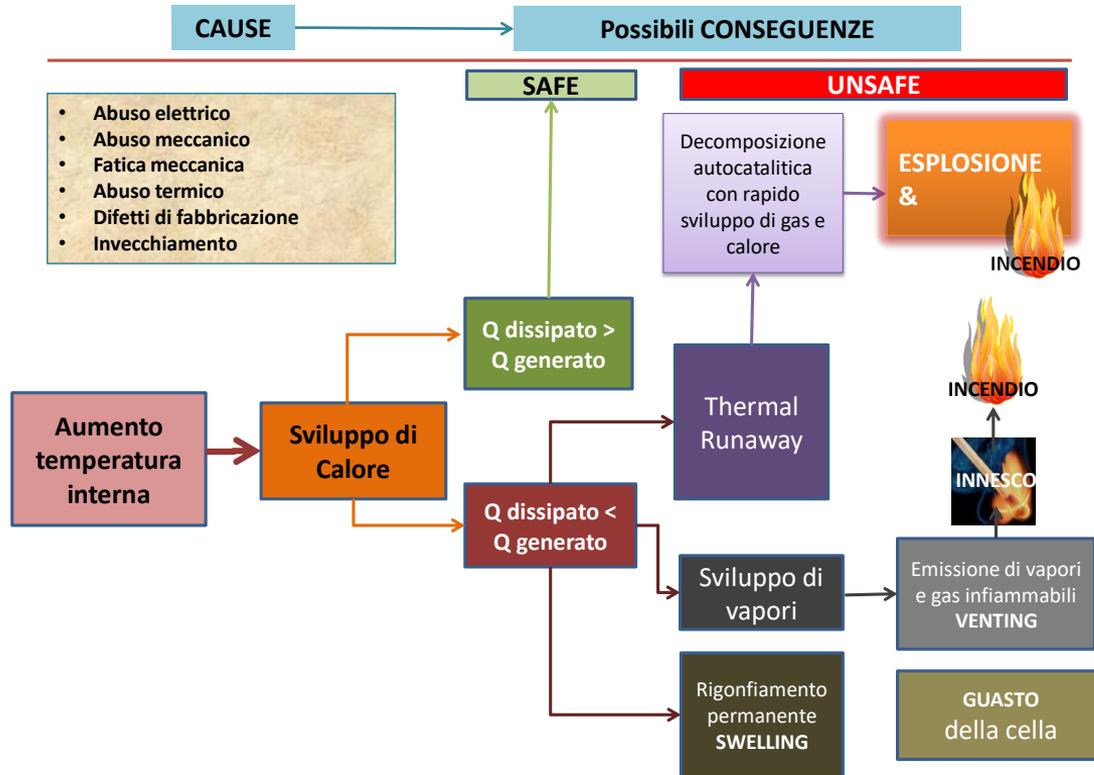
## Voltage limits

Charge (V)	4.0 (4.1 for peak)	
Discharge (V)	2.7 (2.3 for peak)	

## Current limits

Max continuous current (A)	150	110
Max peak current during 30 s (A)	300	300

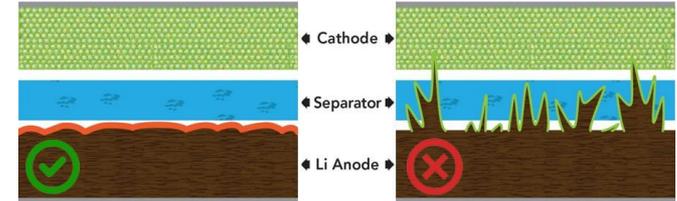
# Modalità di guasto: cause e conseguenze



## Sovraccarica

Si carica la cella ad una tensione troppo elevata ( $>4.2\text{ V}$ ) oppure viene fatta passare una corrente eccessiva

- Perdita di capacità della batteria
- Formazione di dendriti, che possono portare al cortocircuito
- Produzione di calore per effetto Joule



## Sovra-scarica

Si verifica quando la tensione scende al di sotto di un dato valore minimo ( $<2\text{ V}$ ).

Si può avere la dissoluzione del collettore di corrente in rame nell'elettrolita.

Durante la carica gli ioni di rame dispersi possono generare micro-cortocircuiti.



## Cortocircuito interno

Genera surriscaldamenti locali o generalizzati, e successivo possibile runaway termico.

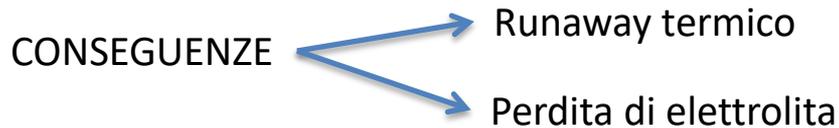
Cause: Presenza di impurezze, danneggiamento del separatore.



## Abuso meccanico

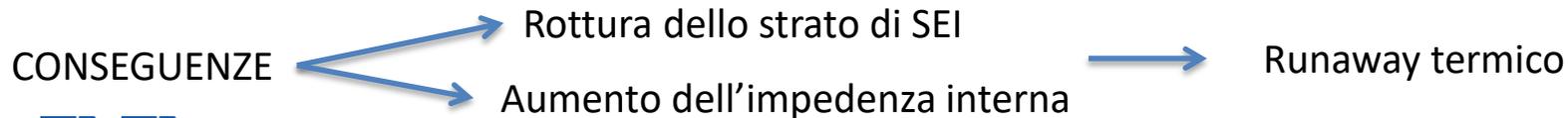
Fenomeni esterni che possono verificarsi, ad esempio, durante la manipolazione delle batterie: **foratura, schiacciamento, caduta**, ecc., e può essere più o meno grave, con **conseguenze immediate, o ritardate** (ad es. dopo diversi cicli di carica/scarica), ma che possono essere sempre di **impatto significativo** (cortocircuito e successivo runaway termico).

Per prevenire gli incidenti → isolare e monitorare o, eventualmente, scartare le celle che hanno subito danni meccanici.



## Fatica meccanica

Gli elettrodi si espandono e contraggono durante la carica e la scarica della cella per effetto dell'intercalazione degli ioni attraverso la struttura cristallina degli elettrodi



## Alta temperatura

*Cause:* mancanza di dispersione del calore interno generato, elevato flusso termico dall'esterno (ad es. per esposizione al fuoco).

*Conseguenze:* surriscaldamento generale o localizzato su singole aree

Isolare un modulo dall'altro, o anche una cella dall'altra

Sistemi di raffreddamento

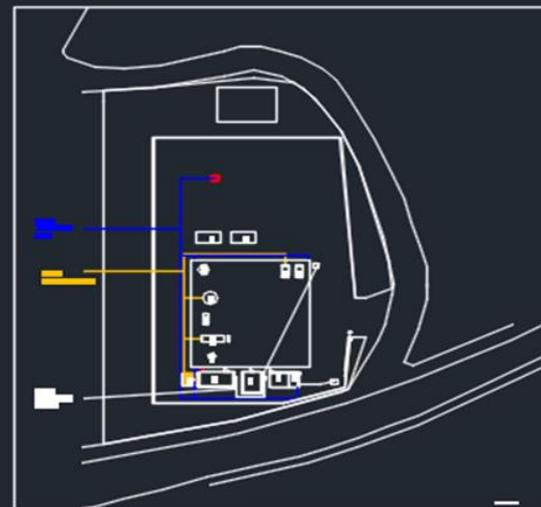
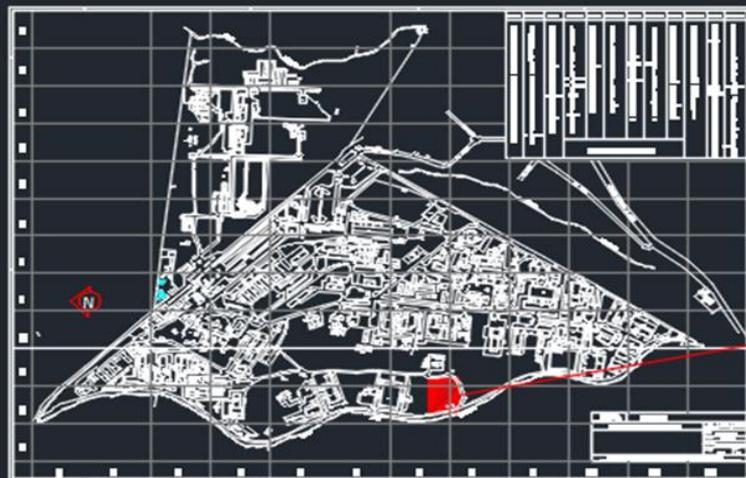
## Bassa temperatura

E' una condizione meno grave del suo opposto.

*Conseguenze:* riduzione della velocità delle reazioni elettrochimiche e contrazione dei materiali che costituiscono gli elettrodi. Plating del litio all'anodo e perdita irreversibile di capacità.

## C.R. ENEA CASACCIA

## CAMPO PROVE SPERIMENTALE ANTINCENDIO



1. Sala Controllo Processi
2. Deposito Estintori
3. Spogliatoio
4. Bagno
5. Prove Antincendio
6. Box per lo svolgimento delle prove di abuso sulle batterie litio
7. Deposito bombole GPL

Consente di effettuare in sicurezza prove di abuso su celle e pacchi batteria e di incendio su strutture quali quadri elettrici, veicoli ecc.

E' possibile testare i metodi di estinzione di un incendio ed addestrare il personale

E' dotato di:

- ✓ Strutture per la gestione di una prova di abuso
- ✓ Sala di controllo
- ✓ Magazzini

Si sviluppa su un'area di circa 900 m<sup>2</sup> riqualificata in economia con fondi del PAR 2014 e PAR 2015



# Impianto FARO: DETONAT

Realizzato dai tecnici delle Squadre di Primo Intervento del C.R.Casaccia, è il cuore del sistema di test delle batterie. E' costituito da un braciere, 3 ugelli di adduzione del gas combustibile e una vasca di contenimento dei reflui.



DETONAT è collocato in una struttura antiproiettile, dotata di telecamera ad alta velocità e Termocamera IR.



# Cella Thundersky: prova corto circuito ed esposizione a fiamma

1:48



E successiva esposizione a fiamma



3:02



Prova di corto circuito





# Problematiche termiche dei sistemi di accumulo

Prof. Bubbico  
Ing. Francesco D'Annibale  
Ing. Carla Menale

# Problematiche termiche

**Il calore è sviluppato per varie cause. Le due principali sono:**

- Calore irreversibile (per effetto Joule)
- Calore reversibile (legato alle reazioni elettrochimiche)

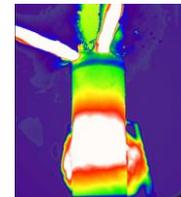
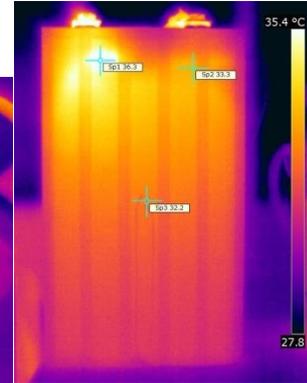
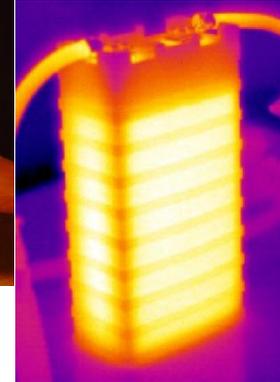


Necessità di rimuovere il calore prodotto in maniera efficace al fine di evitare innalzamenti indesiderati di temperatura che ne compromettono il funzionamento ottimale

**Obiettivi**

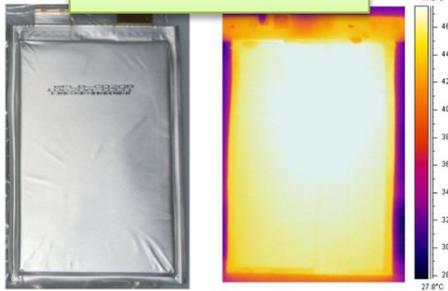
Allungare la vita della batteria

Evitare condizioni di abuso termico



# Dispositivo sperimentale per la simulazione del comportamento termico di celle al litio

Cella a bustina EIG



Per la similitudine

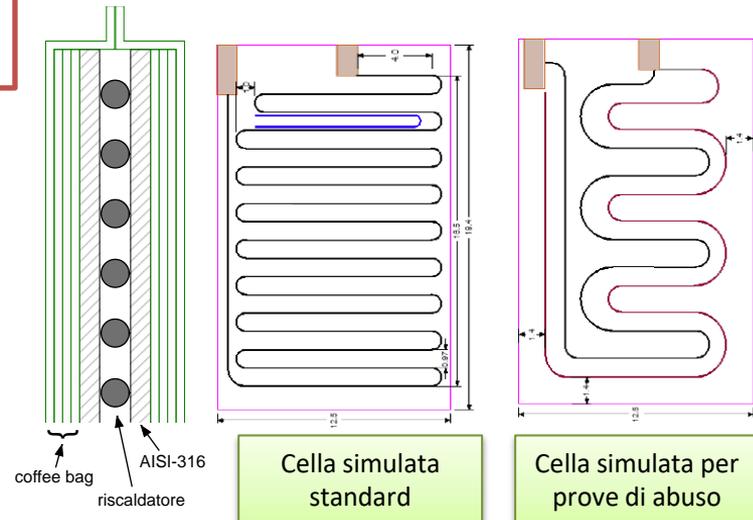
- stesse dimensioni, 12.7x19.5 mm e stesso gap
- stessa capacità termica ( $M \cdot c_p$ )
- stessa resistenza termica dello spessore attraversato dal calore ( $Rt$ )
- spessore simile

Ulteriore vincolo: necessità di contenitore sigillato, per prove con immersione in liquidi

Soluzione adottata: riscaldatore tra due lastre di acciaio inox e 4 strati per lato di "coffee bag"

## Confronto delle caratteristiche

	cella EIG	cella simulata
Rt [K/W]	0.00243	0.00260
$M \cdot c_p$ [J/K]	341.5	339.3



## Aria

Uno dei sistemi più diffusi:

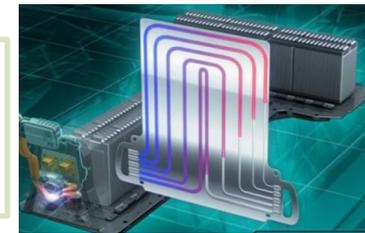
- Basso peso del fluido, configurazione semplice, basso costo e facile manutenzione.
- Non uniformità di temperatura sulla superficie delle celle e tra celle all'interno di un pacco batterie. Rimozione di calore non efficace in condizioni di abuso.



## Acqua

Piastre di raffreddamento in cui circola acqua disposte tra le celle.

- Si ha maggiore uniformità di temperatura.
- L'acqua è conduttiva elettricamente con rischio di cortocircuito in caso di rotture accidentali. Complicazioni impiantistiche.



## Materiali a cambiamento di fase

Si sfrutta il calore latente del materiale per asportare calore.

- Temperatura potenzialmente costante per notevoli quantità di calore.
- La bassa conducibilità termica del materiale rallenta notevolmente l'assorbimento di calore. Pericolosità di alcuni dei materiali più performanti.



## Liquido in contatto diretto (oli dielettrici)

- Il raffreddamento con liquido in contatto diretto è grado di ridurre drasticamente la temperatura di un pacco batterie e di assorbire efficacemente i picchi di potenza.
- Necessari liquidi non conduttivi o pericolosi. Contenimento stagno e ricircolo.





SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

Dipartimento di Ingegneria Chimica

Prof.ssa P. Russo:

Dalla ricarica dei veicoli elettrici alla calorimetria a cono



DIPARTIMENTO  
INGEGNERIA CHIMICA  
MATERIALI AMBIENTE

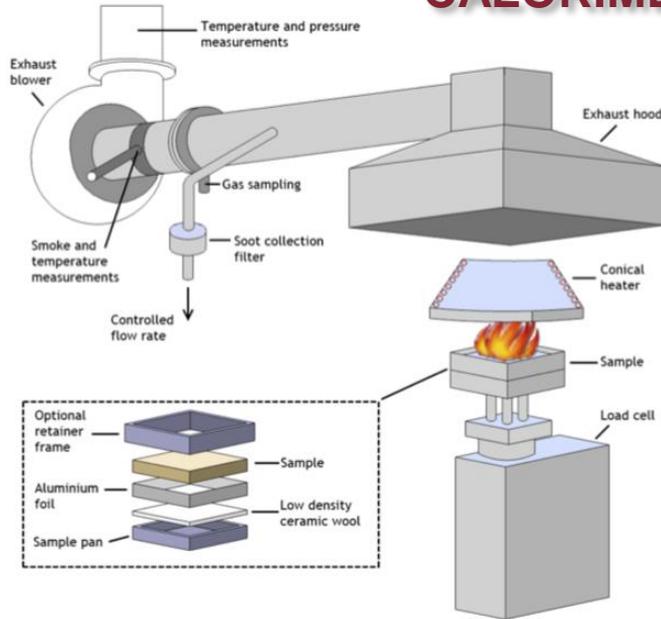
SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

# Prove di Abuso Termico su Batterie Litio-ione

prof. ing. Paola Russo

ing. Maria Luisa Mele

# CALORIMETRO A CONO



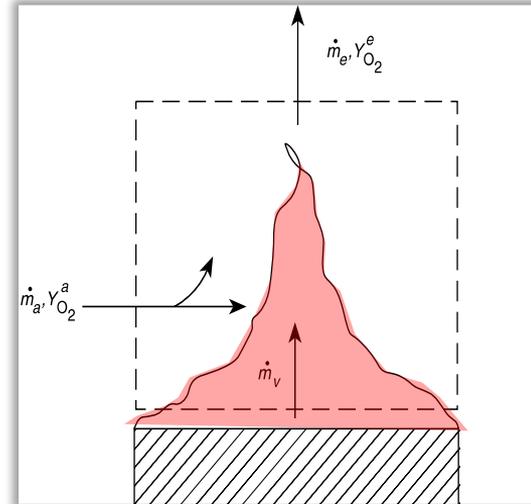
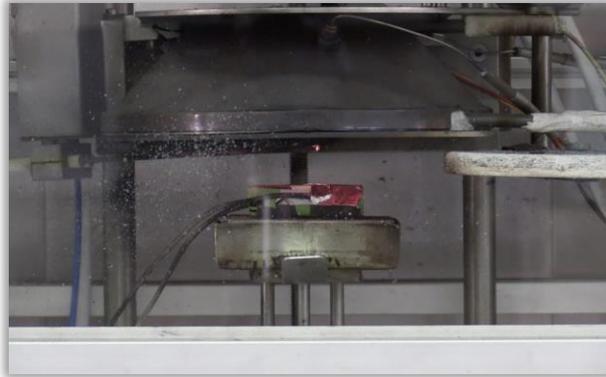
Laboratori della  
Direzione Centrale per la  
Prevenzione e la Sicurezza  
Tecnica

- Perdita di peso del campione
- Tempo di accensione del campione
- Opacità dei fumi
- Concentrazione di CO, CO<sub>2</sub> e di altri gas tossici

# HRR – HEAT RELEASE RATE



HRR è la velocità di rilascio del calore durante un incendio



$$\dot{q} = E(\dot{m}_a Y_{O_2}^a - \dot{m}_e Y_{O_2}^e) \quad (16)$$

where

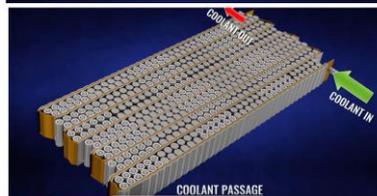
$E$  = heat release per mass unit of oxygen consumed ( $\approx 13.1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ )

$Y_{O_2}^a$  = mass fraction of oxygen in the combustion air ( $0.232 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  in dry air)

$Y_{O_2}^e$  = mass fraction of oxygen in the combustion products ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Il principio di misura si basa sul fatto che il calore netto di combustione di un materiale è direttamente correlato alla quantità di ossigeno richiesta per la sua combustione

## Tesla Model S



Positive electrode;

Cell Type A; Lithium cobalt oxide

20–35wt%

Cell Type B; Lithium nickel manganese cobalt oxide

20–35wt%

Cell Type C; Lithium nickel oxide

20–35wt%

Negative electrode; Carbon

10–20wt%

Electrolyte; Organic electrolyte (mainly composed of alkyl carbonate)

10–20wt%

Enclosure; Plastic

# CONDIZIONI DEI TEST



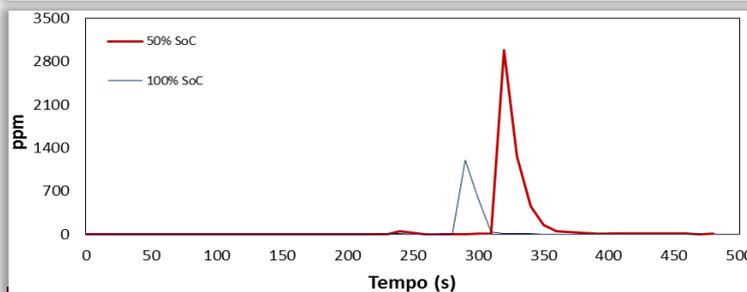
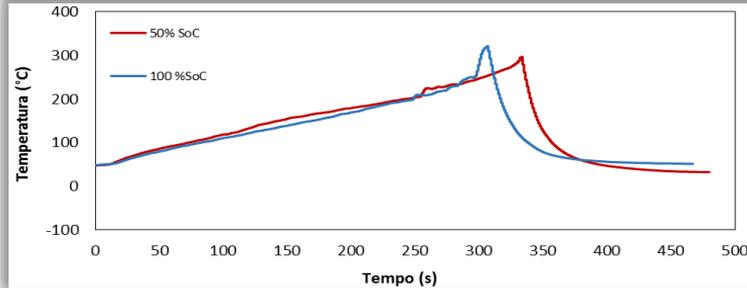
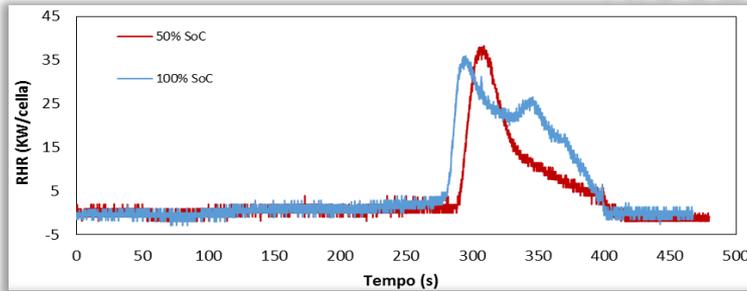
## Stato di carica

Test Id	Campione Id	SoC (%)	Potenza radiante (kW/m <sup>2</sup> )
1	A1	100	15
2	A2	100	25
3	A3	100	35
4	A4	100	50
5	D1	100	50
6	D2	100	35
7	C1	50	25
8	E1	50	35
9	E2	50	50
10	F1	0	50



- Corrente cost. = 12 A;  
Tensione limite massima= 4,2 V per 1 h (SoC= 100%)  
3,7 V per 1h ( SoC= 50%)
- Tensione cost.; Corrente fino a 0.9 A.

# RISULTATI



Condizioni di prova:  
SoC =50%, 100%  
Potenza radiante di 35 kW/m<sup>2</sup>

- Il picco di HRR della cella carica al 100% si verifica a tempi più brevi di quello con SoC al 50%.
- L'energia totale rilasciata dalla cella carica al 100% è maggiore di quella dal 50%
- La quantità di VOC rilasciati è maggiore per la cella carica al 50%.

# CELLA CARICA 50%; 35 kW/m<sup>2</sup>



246 s, venting



250 s, fiamma



322 s, fumo

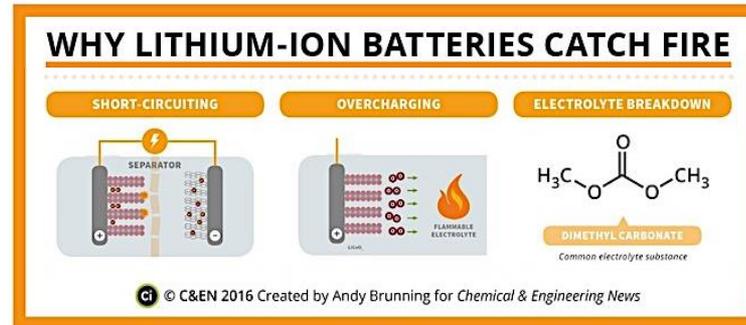


324 s, apertura



L'attività è rivolta alla individuazione dei rischi connessi alle attività di ricarica ed è propedeutica:

- alla definizione delle distanze di sicurezza da adottare nelle stazioni di ricarica nel caso di eventuale coesistenza con altri tipi di approvvigionamento di energia per il settore automobilistico (benzina e gasolio; idrogeno; GPL, metano);
- allo sviluppo di norme tecniche di prevenzione incendi;
- alla definizione delle procedure di intervento dei VVF.





SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

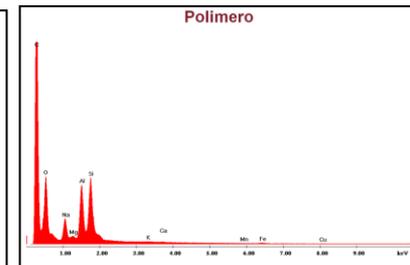
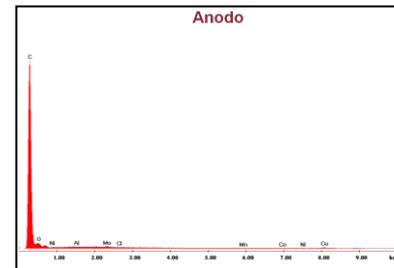
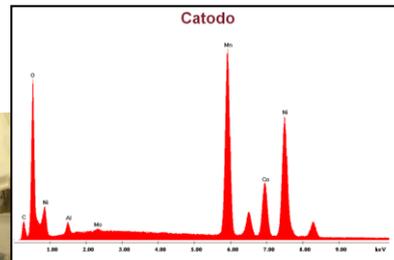
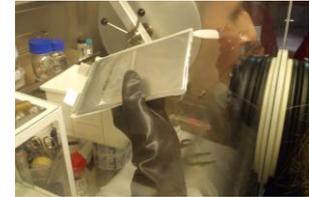
Dipartimento di Chimica

Prof. A. Bacaloni

Analisi chimiche sulle 18650 (ex ante e post): risultati e  
tecniche impiegate

Il Gruppo del Dipartimento di Chimica dell'Università Sapienza è stato coinvolto per le sue competenze di Chimica analitica e Igiene industriale, necessarie alla caratterizzazione chimico analitica di:

- Celle e batterie prima delle prove
- Celle giunte a fine vita
- Residui solidi provenienti da prove di abuso
- Analisi dei gas sviluppati nel corso di prove o all'interno delle celle (rigonfiamento)
- Valutazioni di igiene industriale

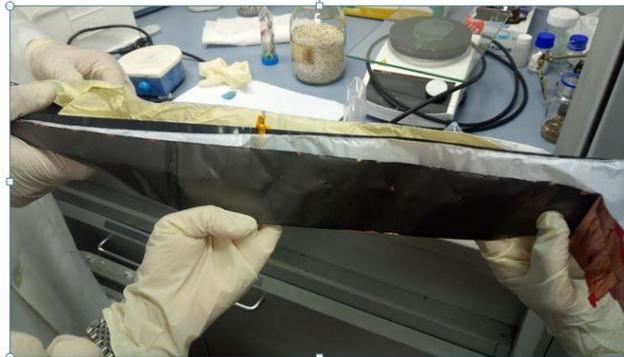


# Il caso 18650

Tabella 1.- Celle Panasonic-NCR-18650, specifiche tecniche ed immagini.

NCR-18650B	NCR-18650B-1PR	NCR-18650BD	NCR-18650BM
			

Sulle celle vergini è stata effettuata l'apertura e la separazione dei componenti, seguita da analisi SEM-EDS e XRD – diffrazione X. I risultati delle analisi saranno pubblicati nel RT relativo alla attività.



Sono in corso le analisi dei residui provenienti dalle prove di Calorimetria a Cono eseguite dalla prof. sa Russo



Un primo risultato EGA proviene da analisi dei gas e dei vapori. Si è impiegata la tecnica GC-MS, ottenendo i seguenti risultati:

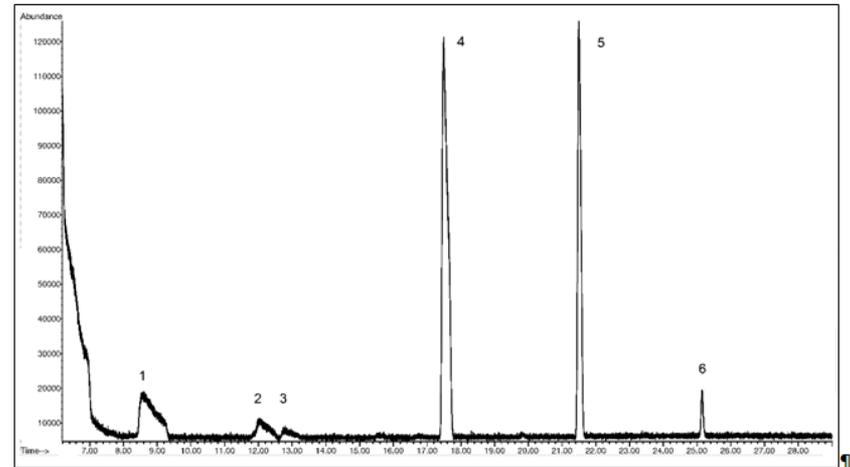


Figura-16-TIC-ottenuto-dall'analisi-GC-MS-dei-vapori-campionati-nella-cella-EiG-C020-rigonfia.¶  
 1)- metilformato; 2)- etilformato; 3)- metilacetato; 4)- dimetilcarbonato; 5)- etilmetilcarbonato; 6)- dietilcarbonato.¶



Prof. M. Carcassi – Prof. R. Roncella

Analisi di Rischio applicata al guasto del BMS di un  
REESS: importanza, primi risultati e prospettive



UNIVERSITÀ  
DI PISA



DICI  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA  
CIVILE E INDUSTRIALE  
UNIVERSITÀ DI PISA



**Marco Carcassi**

Martino Schiavetti, Tommaso Pini

UNIVERSITÀ DI PISA

Analisi di rischio di sistemi di accumulo automotive con  
tecniche HAZOP e LOPA: studio preliminare della  
gestione delle deviazioni dal normale funzionamento da  
parte del BMS

Batteria Li-ione tipo NMC



Definizione sequenze incidentali a livello della cella



Studio sulla capacità del BMS di identificare e gestire le  
deviazioni dal normale funzionamento individuate nel  
precedente studio

# Principali conclusioni

- Lo studio ha evidenziato che gli interventi del BMS, in risposta alle deviazioni dal normale funzionamento della batteria, nella maggior parte dei casi il sistema, sono in grado di identificare un funzionamento non corretto e disconnettere il pacco
- 
- Una criticità rilevata è relativa al corto circuito interno, che potrebbe essere non rilevato in funzione della zona in cui questo si verifica.
- 
- Il BMS a veicolo fermo può essere funzionante o meno. In questo caso la batteria è comunque disconnessa e non eroga potenza, ma il funzionamento del BMS potrebbe innescare degli allarmi in caso si verificassero delle condizioni anomale.



UNIVERSITÀ  
DI PISA

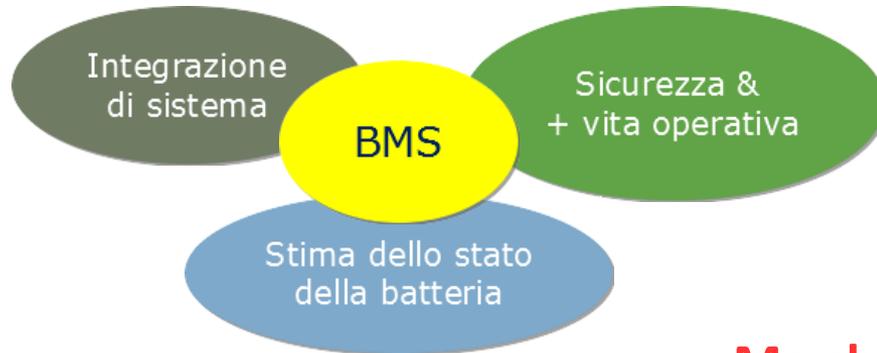


**Roberto Roncella**

Federico Baronti, Andrea Carloni,  
Roberto Di Rienzo, Roberto Saletti

# IL BMS

- Registrazione di Dati/Eventi
- Comunicazione con altri sottosistemi
- Diagnosi & Prognosi



- State-of-Charge (SOC)
- State-of-Health (SOH)
- State-of-Power (SOP)

- Tensione, corrente di batteria
- Tensioni e temperature di cella
- Controllo dell'interruttore principale
- Equalizzazione, bilanciamento
- Raffreddamento attivo

## Ma chi ci assicura che il BMS funzioni?

Per ciascuna funzionalità di sicurezza deve essere garantita una data affidabilità sulla base della valutazione dei rischi per **mancata** (o peggio **erronea**) **operatività**.

# Analisi Hazop



## BMS Tipo :

- Per applicazioni automotive
- Conforme allo standard di sicurezza ISO-2626-2

1. Studio dell'architettura (HW/SW) e individuazione degli elementi di sistema.

2. Identificazione dei parametri delle parole chiave e delle possibili deviazioni di sistema.

3. Classificazione della severità dell'evento inusuale.

**cinzia.dibari@enea.it**  
carla.menale@uniroma1.it  
paola.russo@uniroma1.it  
alessandro.bacaloni@uniroma1.it  
marco.carcassi@ing.unipi.it  
roberto.roncella@unipi.it

