



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Hazard evaluation di celle Litio-ione ed elaborazione di un modello di
raccolta dati per Safety Review di sistemi di accumulo

Cinzia Di Bari

Report RdS/2012/095

HAZARD EVALUATION DI CELLE LITIO-IONE ED ELABORAZIONE DI UN MODELLO DI RACCOLTA DATI PER SAFETY REVIEW DI SISTEMI DI ACCUMULO

Cinzia Di Bari (ENEA CR Casaccia: UTTEI VEBIM; già CASSPP)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: 3.5 – Studio per lo sviluppo di materiali innovativi per il risparmio di energia nel settore elettrico con particolare attenzione ai materiali per i mezzi di trasporto collettivo: nuovi materiali e componenti innovativi per i mezzi di trasporto.

Responsabile del Progetto: Giuseppe Barbieri, ENEA

Note e ringraziamenti.

Ringrazio i colleghi dell'ENEA, per aver superato con loro difficoltà non indifferenti: G. Barbieri, G. Pede, M. Schwarz, F. Vellucci. E ringrazio M.G. Napolitano, per il suo interesse all'apprendimento dell'igiene industriale e per la sua collaborazione.

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	<i>4</i>
Materiali e Metodi.....	5
<i>La Safety Review: generalità e struttura</i>	<i>5</i>
Safety Review di un sistema di accumulo	6
<i>Descrizione dell'impianto</i>	<i>6</i>
Descrizione del sistema di accumulo e delle sue condizioni di funzionamento	6
Composizione chimica delle celle e proprietà di pericolo delle sostanze	8
<i>Descrizione delle procedure.....</i>	<i>10</i>
<i>Leggi, norme e standard applicabili</i>	<i>10</i>
<i>Interviste al personale di impianto.....</i>	<i>10</i>
<i>Studi di sicurezza e casistica incidentale</i>	<i>11</i>
<i>Scenari incidentali ipotizzabili</i>	<i>11</i>
<i>Discussione dei dati raccolti</i>	<i>11</i>
Test calorimetrici.....	11
<i>Gli studi del SANDIA National Laboratory</i>	<i>12</i>
Produzione di specie chimiche gassose	12
Studi termochimici: <i>Thermal Runaway</i>	13
<i>Altri studi termochimici</i>	<i>15</i>
Stabilità termica dell'elettrolita	15
Interazione Anodo/Elettrolita	16
Interazione Catodo/Elettrolita	16
Membrana separatrice	17
<i>Verifiche sperimentali effettuate nel Laboratorio ENEA UTTMAT_CHI</i>	<i>18</i>
DSC a pressione atmosferica.....	18
DSC in condizioni isocore	19
<i>Discussione dei risultati degli studi calorimetrici.....</i>	<i>20</i>
Misure ambientali preliminari	21
<i>Metodi di misura</i>	<i>21</i>
<i>Risultati del monitoraggio ambientale e loro discussione.....</i>	<i>24</i>
Conclusioni	25
Riferimenti bibliografici	26
Allegato 1: Modulo raccolta dati per Safety Review.....	27
Allegato 2. Intervista al personale.....	53

Sommario

Classificate come *Hazmat* dalle norme giuridiche che disciplinano il trasporto delle sostanze pericolose negli Stati Uniti (US DOT – United States Department of Transportation) e *Dangerous Good* (Merci pericolose) nella normativa UN (United Nations) e ICAO (International Civil Aviation Association) recepita nei vari ordinamenti giuridici internazionali, le celle Litio Ione sono classificabili come ARTICOLI in base al regolamento Europeo REACH, per quanto riguarda il rischio incendio ed esplosione (rischi per la sicurezza), sono oggetto di studi tuttora in corso. Per quanto riguarda i rischi per la salute e per la sicurezza, dovranno essere indagate le condizioni di normale funzionamento, quelle di carica e quelle incidentali. Come anche quelle di smaltimento dei rifiuti, che potrebbero provocare rischi per l'ambiente.

In questo rapporto viene presentata in forma estesa la Safety Review di un sistema di accumulo realizzato con celle Litio Ione, sperimentato e messo a punto all'interno dei laboratori UTTEI VEBIM.

Sulla base di uno studio preliminare [C. Di Bari, 2011], sono state svolte: una ricerca bibliografica finalizzata ad acquisire informazioni sulla sicurezza delle celle litio-ione e sulla normativa tecnica e giuridica ad esse applicabili, una intervista agli operatori del laboratorio, alcuni test di stabilità termica delle sostanze componenti una generica cella, alcuni monitoraggi ambientali effettuati intorno alle postazioni sperimentali.

Mediante questo caso studio è stato possibile raccogliere numerose informazioni necessarie sia per la sperimentazione in sicurezza di tali sistemi che per la progettazione dei locali destinati ad accoglierli, tra i quali possono essere inseriti anche i locali per la carica di veicoli elettrici.

Un modulo per la raccolta dei dati di sicurezza completa il lavoro.

Introduzione

Il presente lavoro si colloca all'interno dell'Area "Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica", Tematica: "Risparmio di energia elettrica nei mezzi di trasporto elettrici", Progetto 3.5: "Studio per lo sviluppo di materiali innovativi per il risparmio di energia nel settore elettrico con particolare attenzione ai materiali per i mezzi di trasporto collettivi: nuovi materiali e componenti innovativi per i mezzi di trasporto". In particolare mira a raggiungere parte dell'obiettivo 3.5.c: "Lyfe-Cycle Assessment energetico ambientale e Risk Assessment delle tecnologie suddette", ovvero dei sistemi noti come batterie "Litio-ione".

Per le loro caratteristiche peculiari, si assiste ad un utilizzo crescente delle batterie Litio-ione. Il loro sviluppo ha consentito una rapida diffusione dei dispositivi elettronici quali PC portatili, smartphone, tablet, ecc. e, nel settore *auto motive*, lo sviluppo e commercializzazione dei primi veicoli ibridi e elettrici, con evidenti vantaggi sull'inquinamento ambientale delle città, per i quali sono presumibili notevoli volumi di mercato.

Si tratta di dispositivi chimici (che rientrano nella definizione di "Articolo" fornita dal REACH [Regolamento (CE) n. 1907/2006] con una grande capacità di accumulo energetico: energia chimica che si converte in energia elettrica, quando richiesta. Come già evidenziato nel corso di uno studio preliminare [Di Bari, 2011], la presenza di sostanze pericolose quali solventi organici infiammabili, ossidi di metalli pesanti e di litio, carbonio, sali di litio, ecc, richiede attenzioni particolari durante l'intero ciclo di vita di ogni singola cella e, quindi, di ogni sistema di accumulo basato su questa chimica. La stessa attenzione si deve porre verso i rischi per la salute e per l'ambiente riconducibili alle possibili interazioni tra sostanze e loro forma fisica, uomo e ambiente.

Attualmente classificate come *Hazmat* dalle norme giuridiche che disciplinano il trasporto delle sostanze pericolose negli Stati Uniti (US DOT – United States Department of Transportation) e *Dangerous Good* (Merci pericolose) nella normativa UN (United Nations) e ICAO (International Civil Aviation Association) recepita nei vari ordinamenti giuridici internazionali, per quanto riguarda il rischio incendio ed esplosione, sono

oggetto di studi di sicurezza tuttora in corso. Mentre, per quanto riguarda i rischi per la salute umana e l'ambiente, ancora non si assiste ad un interesse specifico da parte degli *Stakeholders*. Tali studi, a partire dalla chimica delle celle, e poi includendo gli scenari di esposizione afferibili ad ognuna delle fasi del ciclo di vita di tali sistemi, consentiranno di individuare i modi corretti di gestione dei rischi e di impiantare una adeguata normativa tecnica e giuridica a tutela della salute e sicurezza dell'uomo e dell'ambiente.

L'obiettivo che è stato raggiunto con il presente studio è proprio l'avvio di una attività di *Risk Assessment*, comunque essenziale per l'introduzione di qualsiasi tecnologia sul mercato e per la gestione dell'interfaccia con i sistemi normativi (giuridici e tecnici) dei Paesi dell'UE.

Come caso studio è stato utilizzato il sistema di accumulo a base di celle Litio-ione realizzato lo scorso anno, sempre nell'ambito della Ricerca di Sistema, dai laboratori ENEA UTTEI VEBIM e destinato all'uso statico per l'alimentazione della funicolare gestita dall'ATB di Bergamo. Lo studio è stato effettuato sottoforma di *Safety Review* a cui sono state aggiunti test termochimici preliminari, una *Review* della bibliografia esistente in materia di stabilità termica e di sicurezza di celle Litio-ione, una intervista agli operatori del settore e un monitoraggio ambientale preliminare, che ha gettato la base per la progettazione di monitoraggi mirati, da effettuarsi specialmente nel corso delle prove di abuso termico ed elettrico che si pensa di iniziare a svolgere il prossimo anno.

I dati raccolti serviranno poi ad arricchire anche gli studi di Life Cycle Assessment, supportando nel contempo lo sviluppo della normativa, per la quale, nell'ambito dei comitati del CEI, l'ENEA è rappresentato in due comitati tecnici (TC 69 e TC21/35) a livello di segreteria e di strategia di mercato.

Materiali e Metodi

Il sistema di acquisizione delle informazioni necessarie per valutare la sicurezza del sistema di accumulo messo a punto dal laboratorio UTTEI VEBIM e destinato ad un uso statico, ricalca quello della *Safety Review* [AICHE, 2008], una tecnica che consiste nella ispezione dettagliata di un sistema, finalizzata ad identificare i pericoli insiti nelle caratteristiche di progetto di un sistema, nelle sue condizioni di funzionamento, nelle procedure operative o di manutenzione. La versione utilizzata in questo lavoro è stata sperimentata di recente anche su altri casi studio [Napolitano, 2012].

La SR è una delle tecniche canoniche di individuazione dei pericoli utilizzata nell'industria di processo dagli esperti di Analisi del Rischio ed è relativamente semplice ed efficace, pur non caratterizzando il rischio con valori numerici, come ad esempio, la probabilità di accadimento di eventi non desiderati o entità del danno, identificazione ed occorrenza delle cause di danno, ecc.

La SR può consentire, tra l'altro, di mettere a punto *Checklist* da utilizzare nei controlli di routine del sistema sottoposto a studio o di sue parti specifiche (ad esempio, nel nostro caso specifico, la singola cella, un modulo, i sistemi di controllo utilizzati, ecc.).

La Safety Review: generalità e struttura

La *Safety Review* (SR) dovrebbe essere effettuata considerando tutte le apparecchiature di un impianto o sistema in esame, la strumentazione presente, le utenze e i servizi presenti sul luogo dell'installazione (impianto antincendio, dispositivi di protezione individuale e collettiva, ecc.), gli interventi di manutenzione. Una o più interviste con quanti operano od interagiscono con il sistema in esame consentiranno sia di studiare il sistema in una prospettiva più ampia che di diffondere conoscenze e sensibilizzare le persone intervistate.

Tre sono le attività in cui si può suddividere una SR:

- I. attività preparatorie
- II. svolgimento
- III. documentazione dei risultati.

Essa deve essere effettuata da un *Team*, opportunamente composto in base al sistema in studio, coordinato da un *team leader* con esperienza specifica nella conduzione della SR. In sostanza, il metodo prevede che le informazioni siano acquisite tramite ricerche bibliografiche, interviste agli operatori e sopralluoghi nei locali in cui si svolge l'attività d'interesse. Le notizie acquisite, devono poi essere organizzate nella vera e propria redazione della REVIEW, e poi analizzate e presentate in un rapporto finale.

Di seguito vengono brevemente descritte le fasi sopra elencate.

Attività preparatorie. La preparazione della Review consiste nel definire il sistema, le procedure, le operazioni e tipo di personale che si vuole valutare. Devono essere individuati ed assegnati al *team* un numero sufficiente di valutatori (tecnici) per coprire le diverse aree del processo e le operazioni nel tempo a disposizione. I membri del gruppo di revisori devono avere formazione diversa conoscenze e responsabilità perché lo studio sia obiettivo e completo.

- Il *team* si incontrerà periodicamente per effettuare la Review. Prima di affrontare questi incontri deve essere completata la raccolta delle seguenti informazioni, per poi procedere alla programmazione delle interviste con i responsabili delle operazioni di sicurezza e dei sopralluoghi: descrizione dettagliata dell'impianto (planimetria dell'impianto, P&I, diagrammi, di flusso) e delle procedure (operative, di manutenzione, d'emergenza, di dismissione);
- Analisi dei pericoli noti e della storia del processo;
- Analisi dei codici e standard applicabili;
- Richiesta della documentazione esistente concernente report incidentali, ispezioni delle apparecchiature e test sui componenti dell'impianto (ad esempio valvole per il controllo della pressione), studi di sicurezza.

Svolgimento della indagine. La fase di effettuazione della Review, se realizzata su un impianto esistente, inizia con una visita preliminare dell'impianto e prosegue con la programmazione di ispezioni specifiche ed interviste al personale. Il *team* che conduce la SR dovrebbe richiedere ed analizzare le planimetrie dell'impianto e le procedure (operative, di manutenzione e di emergenza) aggiornate. Poiché molti incidenti sono causati da discordanze tra le procedure stabilite e quelle realmente effettuate, deve essere fatto uno sforzo per capire se lo staff segue realmente le procedure operative scritte. Questo sforzo si deve estendere al controllo delle attività di: manutenzione, di riparazione dell'equipaggiamento, saldatura, alle operazioni che richiedono l'ingresso di operatori nei serbatoi o nei reattori, ai dispositivi di protezione elettrica. L'osservazione di come le persone facciano i loro compiti giornalieri mostra quanto bene essi conoscano le procedure e quanto bene le realizzino. Le interviste possono poi chiarire perché e come alcune azioni vengono fatte.

Utili informazioni possono essere ottenute chiedendo ai membri dello staff di spiegare agli ispettori la sequenza delle azioni, perché scelgono quelle azioni e come si aspettano che il sistema reagisca. L'ispezione dell'equipaggiamento richiede valutazioni visive e diagnostiche più l'analisi della documentazione dell'impianto (la scatola nera).

Documentazione dei risultati. La fase di documentazione dei risultati, completa la procedura. terminate le ispezioni e le interviste al personale, si prepara un report contenente le azioni correttive suggerite e giustificate. I componenti del *team* riassumono le loro impressioni sull'impianto o sul sistema esaminato. Al termine di questa fase si può procedere alla pianificazione delle azioni individuate.

Safety Review di un sistema di accumulo

Descrizione dell'impianto

Descrizione del sistema di accumulo e delle sue condizioni di funzionamento

Il sistema di accumulo sperimentale (Figura 1) messo a punto dal Laboratorio ENEA UTTEI VEBIM è costituito da moduli realizzati per l'autotrazione e opportunamente modificati per l'uso in condizioni

statiche con ottimizzazione della dissipazione termica ottenuta inserendo distanziali tra le celle (Figura 2) e ventilatori (Figura 3). Il sistema è costituito da 480 celle EiG C020, suddivise in 10 moduli da 48 celle ciascuno. Le informazioni sono completate a pag. 27 (Allegato 1, Sezione 1).



Figura 1. Il sistema di accumulo

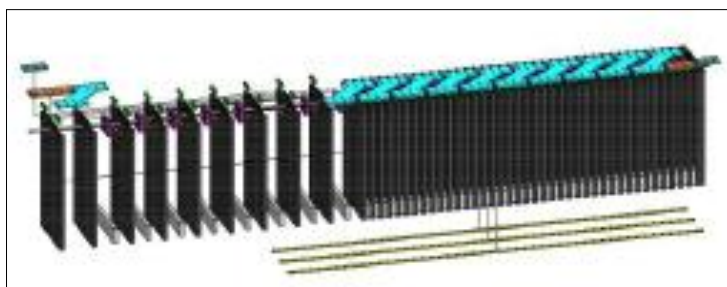


Figura 2. distanziali tra le celle

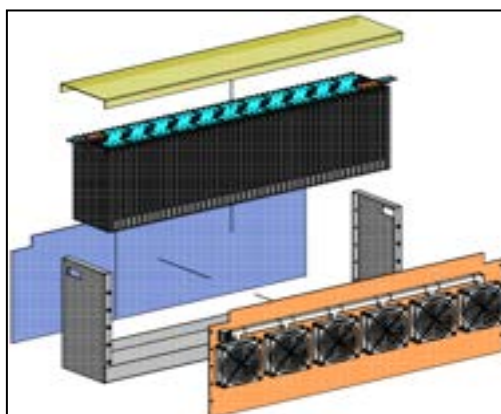


Figura 3. Introduzione di ventilatori

Composizione chimica delle celle e proprietà di pericolo delle sostanze

Dopo aver acquisito dal produttore la Scheda di Sicurezza (*Material safety data sheet: MSDS*) della cella EiGC020 ed averla arbitrariamente integrata (Tabella 1) sulla base di opportune considerazioni [Di Bari, 2011], sono state acquisite le MSDS delle sostanze per le quali era disponibile il numero CAS e per ciascuna delle specie chimiche metalliche in essa presenti (Tabella 2), in quanto le proprietà di pericolo per la salute, a livello normativo, vanno riferite agli elementi chimici (ad esempio: Manganese e suoi composti).

A questa composizione tipo si riferiscono tutte le attività progettate e svolte nel presente studio, dal monitoraggio ambientale preliminare agli studi calorimetrici, anch'essi di carattere preliminare.

Tabella 1. Composizione chimica delle celle EiG C020

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

Tabella 2. Informazioni reperite dalle Schede di Sicurezza

PRODOTTO CHIMICO	Stato fisico	Fonte SDS	Frasi R	Tossicità	T _{eb} °C	T _{fus} °C	altro
Li(MnNiCo)O ₂	Solido (polvere)	3M	<i>Si assume il complesso delle proprietà di pericolo per la salute dovute alle singole specie chimiche presenti nel composto</i>	Cancerogeno, Ototossico, Irritante, Sensibilizzante (pelle e apparato respiratorio); Effetti su organi bersaglio		1100	
Litio	Solido	3M	Inflammabile 14: reagisce violentemente con acqua 35: provoca gravi ustioni 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle		1336,5	180	T autoign. 179 °C
Manganese	Solido (polvere)	3M	11: facilmente infiammabile 15: a contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili H319: provoca gravi irritazioni oculari	effetti su organi bersaglio	1962	1244	-
Nichel	Solido (polvere)	3M	40: possibilità effetti cancerogeni (Canc. cat. 3) 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle 48/23: tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso esposizione prolungata per inalazione 52/53: nocivo organismi acquatici....		2730	1453	
Cobalto	Solido (polvere)	3M	42/43: può provocare sensibilizzazione per inalazione e contatto con la pelle 53: può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico		2870	1493	
Al (metallo espanso)	Solido (polvere)	Sigma Aldrich	15: a contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili 17: spontaneamente infiammabile all'aria		2500	660	
C	Solido (polvere)	Sigma Aldrich	Considerato non pericoloso	<i>verificare SDS carbone attivo, fermo restando che trattasi di grafite – composto intercalazione. Inoltre va verificato se trattasi di nano materiale.</i>			
Cu (metallo espanso)	Solido (foglio)	Sigma Aldrich	molto tossico organismi acquatici		2567	1083, 4	
PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	Solido (polvere)	Sigma Aldrich	Sostanza non completamente sottoposta a test			165	Tdec > 315 °C
LiPF ₆	Solido (polvere)	Sigma Aldrich & TCI	Corrosivo (acido corrosivo per lo IATA) 34: provoca ustioni		n.d.	200	
EC (etilene carbonato)	liquido	TCI	41: rischio di gravi lesioni oculari 36/37/38: irritante per occhi, apparato respiratorio e pelle		248	38	T autoign. 157 °C Flash point: 143 °C
EMC (etilmetil carbonato)	liquido	TCI	infiammabile (trasporto)		108		

Descrizione delle procedure

Tutte le procedure (Start up, Esercizio, Emergenza e Dismissione) dovranno essere redatte sulla base delle informazioni raccolte in questo lavoro.

Leggi, norme e standard applicabili

Per quanto riguarda le celle, le batterie ed il sistema di accumulo si fa riferimento agli elenchi non esaustivi presentati nelle tabelle n. 4, 5 e 6 dell' Allegato 1. In particolare, per quanto riguarda le norme giuridiche, sono state richiamate quelle che riguardano i seguenti ambiti:

- Tutela della salute, della sicurezza e dell'ambiente
- Norme per l'immissione delle sostanze chimiche sul mercato e loro classificazione ed etichettatura
- Trasporto di celle, batterie e sistema di accumulo
- Batterie e accumulatori
- Sicurezza elettrica
- Norme di prodotto

Per gli stessi ambiti sono state richiamate le norme DIN e IEC. Sono stati elencati riferimenti a Linee Guida ANSI, UL, IEC, IEEE e SAE.

Per quanto riguarda la progettazione del Locale Batterie, ci è sembrato verosimile assimilare il locale batteria ad una autorimessa/autofficina: nel primo tipo di locale si svolgono attività di ricovero di auto e moto veicoli; mentre nelle autofficine si effettuano attività di manutenzione dei veicoli stessi. In un articolo recente [Tripi, 2012], viene trattato anche il caso di locali in cui siano presenti veicoli elettrici o ibridi, evidenziando le criticità dell'argomento. Le norme citate sono raccolte nella Tabella 7 dell'Allegato 1.

Le norme citate stabiliscono che la valutazione del rischio incendio ed esplosione deve essere effettuata sulla base delle informazioni che il committente deve fornire al progettista. Numerose sono le deroghe previste, definite sulla base del layout dei locali, dei sistemi di aerazione presenti e di altre considerazioni specifiche.

Interviste al personale di impianto

Alcune informazioni preliminari alla intervista effettuata al personale, provengono da uno studio effettuato in ENEA, sempre in ambito RdS, dagli esperti di elettrochimica [Alessandrini ed altri, 2010]. Nello studio si evidenzia che uno dei problemi che "appare più penalizzante per l'uso degli accumulatori al litio è la loro sicurezza". Le condizioni critiche che erano state evidenziate erano riconducibili a **overcharge**, **overdischarge** e **alte temperature** esterne, casi in cui "le batterie litio-ione possono dare luogo alla **decomposizione del solvente con sviluppo di gas e possibilità di esplosioni**". I dispositivi utilizzati per evitare queste condizioni di cella sono: "un **microchip**, che ha il compito di impedire **sovraccariche** e **sovrascariche**", i dispositivi di sfogo (*vent system*) e "possono essere inseriti carichi di rottura, che in caso di sovrappressione, aprono la cella di fatto disattivandola". A questi dispositivi si aggiunge la formazione del SEI (*solid electrolytic interface*) ovvero dello strato di "passivazione" del catodo ad opera dell'elettrolita realizzato con una prima carica lenta già dal fabbricante. Altri sistemi di sicurezza intrinseca sono in corso di sviluppo ed utilizzano l'aggiunta di sostanze chimiche (additivi) con funzioni del tipo: "in caso di innalzamento della temperatura oltre valori consentiti, in genere da -20°C a 40°C durante l'esercizio e 55°C come picco, polimerizzare l'elettrolita e evitare la decomposizione dello stesso", migliorare "la superficie solida dell'interfase", "precipitare le impurezze presenti", "altri ancora che riducono l'inflammabilità", provocare "un aumento della conducibilità" e altri che "proteggono dalle sovraccariche (in caso di problemi al microchip)".

L'intervista si è svolta sotto forma di *briefing* nel corso del quale il *Team leader* (un chimico del Servizio Prevenzione e Protezione, esperto in rischio chimico e cancerogeno) ha effettuato una breve presentazione

delle informazioni di cui era in possesso e degli obiettivi specifici dell'incontro. Ad ognuno dei membri del *team* (2 ingegneri esperti del Laboratorio Batterie, 1 elettrochimico, 1 ingegnere esperto di circuiti elettronici) è stata distribuita la prima versione della SR contenente i punti da chiarire e la documentazione da integrare. Tutta la sessione è stata registrata in *.mp3* ed il file è stato mandato ai partecipanti e riversato in *word*. L'incontro è stato preparato per essere svolto in 90 minuti. L'intervista è riportata in Allegato 2.

Sono stati trattati argomenti quali: decomposizione dell'elettrolita, partecipazione al fuoco o alta temperatura esterna, nano materiali, cortocircuito, resistenza meccanica dell'involucro esterno delle batterie "a bustina", SEI, microchip di sicurezza, dispositivi di sfiato e dischi di rottura.

L'intervista ha supportato la decisione di effettuare degli studi calorimetrici e alcune misure di inquinanti ambientali, presentati in questo rapporto.

Studi di sicurezza e casistica incidentale

Nelle Tabelle 8 e 9 di Allegato 1, sono riportati i riferimenti [EFAA, 2011] ad alcuni eventi incidentali occorsi durante il trasporto e l'uso di batterie Litio ione.

Scenari incidentali ipotizzabili

Al momento si elencano i seguenti scenari: abuso meccanico, termico, elettrico (sovraccarica e sottocarica); corto circuito; presenza di impurezze nelle batterie (scarsa qualità). Sviluppo di sostanze gassose infiammabili nel corso del normale funzionamento di batterie al Li/Co (Studi SANDIA effettuati su batterie Sony 18650).

Discussione dei dati raccolti

L'intervista al personale di impianto, così come identificato nel paragrafo di pagina 10, ha consentito di chiarire i dati di input dello studio e le carenze informative, specialmente per quanto riguarda la composizione chimica delle celle e la Scheda di Sicurezza. Inoltre, ha consentito di: migliorare la conoscenza della elettrochimica delle celle e, in generale, della relazione che vi è tra comportamento della cella e sua composizione chimica; ci ha spinti ad effettuare un primo monitoraggio ambientale dei sistemi in prova; ci ha spinti ad effettuare uno studio sul comportamento termochimico dei materiali. Questi due studi sono presentati di seguito.

Test calorimetrici

Le celle al litio ione, da un punto di vista elettrochimico, sono formate da un anodo di grafite, un elettrolita (principalmente LiPF_6) disciolto in un solvente organico (principalmente carbonati alchilici), un catodo formato da una struttura cristallina in grado di ospitare Li^+ (generalmente ossidi metallici ma nuove tecnologie prevedono, come ospite, il fosfato di ferro) e una membrana polimerica porosa che funge da setto separatore. In particolare, **una cella carica** è costituita da grafite contenente litio (formalmente allo stato metallico) intercalato tra i suoi piani reticolari e da un catodo depauperato in litio. Al contrario, la **cella scarica** è costituita da grafite pura all'anodo e da ossido litiato stechiometricamente al catodo. È da sottolineare che ogni specifica tecnologia, sviluppata da differenti produttori, può portare ad una differenziazione più o meno rilevante del comportamento.

Per quanto riguarda la sicurezza di questi sistemi, occorre tenere presente che le batterie Litio-ione sono dispositivi chimici con una grande capacità di accumulo energetico: energia chimica che si converte in energia elettrica, quando richiesta. Come già evidenziato nel corso di uno studio preliminare [Di Bari, 2011], la presenza di sostanze pericolose sia per l'uomo che per l'ambiente, quali solventi organici infiammabili,

ossidi di metalli pesanti e di litio, carbonio, sali di litio, rende questi dispositivi potenzialmente pericolosi già nelle normali condizioni di funzionamento, sebbene si tratti di sistemi sostanzialmente sigillati ma che, potenzialmente, possono riversare i loro prodotti all'esterno: questo è il punto di vista specifico di chi si deve occupare di sicurezza e, in generale, di igiene industriale.

E' opportuno quindi conoscere e/o identificare, oltre ai materiali di partenza e al loro stato fisico : la presenza di nanomateriali, le sostanze prodotte nelle condizioni di normale funzionamento e il loro tempo di vita, le sostanze che possono essere prodotte a causa di deviazioni dal normale funzionamento (aumento della temperatura interna e stato di carica) e quelle che possono essere prodotte in caso di abuso (termico, elettrico e meccanico). Gli studi termochimici, la conoscenza della elettrochimica di queste celle e il loro monitoraggio in corso di funzionamento (analisi chimica dei prodotti delle reazioni) consentono di ottenere questa conoscenza.

Di seguito si presenta uno studio preliminare condotto dal Laboratorio ENEA UTTMAT-CHI [ENEA, 2012] su nostra commissione.

Gli studi del SANDIA National Laboratory

La letteratura riporta pochi test di caratterizzazione. Tra questi spiccano quelli condotti dai laboratori SANDIA [SANDIA National Laboratory, 2004] su una cella commerciale Sony 18650 (cella cilindrica di diametro 18 mm e altezza 65,0 mm) con: catodo basato su LiCoO_2 , anodo basato su carbon coke e elettrolita DMC/ LiPF_6 più additivi. La cella ha subito il primo caricamento in fabbrica al fine di provocare la formazione di uno strato "passivante" all'anodo identificato con il termine SEI (Solid Electrolyte Interphase).

Produzione di specie chimiche gassose

In particolare, sono stati condotti test sull'evoluzione gassosa mediante foratura dell'involucro allo scopo di permettere prelievi (il contatto con aria e l'umidità è stato evitato). In particolare sono state analizzate due celle. La prima, in condizioni di 100% di carica, è stata sottoposta a test dopo la prima carica, mentre la seconda ha subito preliminarmente un invecchiamento mediante mantenimento per 8 settimane all'80% di carica massima. Operando a temperature tra i 25 e i 45 °C durante l'erogazione di corrente, sono stati ottenuti i risultati riportati in **Tabella 3**.

Differente è l'evoluzione dei gas in presenza di umidità, condizione che può verificarsi, ad esempio, per danneggiamento anche microscopico dell'involucro di protezione. Per tale condizione è necessario uno studio specifico da effettuare in condizioni di sicurezza, in esperimenti appositamente progettati allo scopo.

Tabella 3. Analisi della composizione dei gas di una cella litio ione tipo 18650 (SANDIA, 2004) durante il funzionamento

		<i>Cella non invecchiata (T max di campionamento 25°C)</i>	<i>Cella invecchiata (T max di campionamento 45°C)</i>
H₂	% vol	8.2	0.3
	ml @ STP	0.4	0.0
Ar	% vol	4.4	27.8
	ml @ STP	2.0	2.0
N₂	% vol	6.2	9.6
	ml @ STP	0.3	0.7
O₂	% vol	0.1	1.7
	ml @ STP	0.0	0.1
CO	% vol	4.2	11.3
	ml @ STP	0.2	0.8
CO₂	% vol	12.6	26.3
	ml @ STP	0.6	1.9
CH₄	% vol	13.5	11.5
	ml @ STP	0.6	0.8
C₂H₄	% vol	3.1	
	ml @ STP	0.1	0.0
C₂H₆	% vol		
	ml @ STP	0.0	0.0
Fluoruro di etile	% vol		
	ml @ STP	0.0	0.0
Propilene	% vol		
	ml @ STP	0.0	0.0
Propano	% vol		0.06
	ml @ STP	0.0	0.0
Solvente	% vol	11.2	11.5
	ml @ STP	0.5	0.8
Pressione interna	PSI	38.1	59.6
Volume gas totale	ml @ STP	4.5	7.1

Tra le sostanze infiammabili prodotte nel corso degli esperimenti sopradescritti è presente anche Idrogeno, in concentrazione all' interno del suo campo di infiammabilità: Limite inferiore: 4%; Limite superiore: 75%. Tale campo cambia in relazione alla composizione della miscela e va valutato come. In Tabella 4 vengono forniti i dati di infiammabilità per il metano e l'idrogeno [Cardillo, 1998].

Tabella 4. Dati di infiammabilità

Sostanza	Li (% vol)	Ls (% vol)	Energia minima di innesco (mJ)	Velocità di propagazione del fronte di fiamma (m/s)
Idrogeno	4	75	0,02	2,6 ÷ 3,2
Metano	5	15	0,29	0,37 ÷ 0,45

Studi termochimici: *Thermal Runaway*

Con l'espressione: *cell thermal runaway* (letteralmente: fuga termica della cella), si fa riferimento [EFAA, 2011, pg. 48]. al rapido autoriscaldamento di una cella che deriva da reazioni chimiche esotermiche che coinvolgono l'elettrodo positivo (con elevato potere ossidante) e l'elettrodo negativo (con elevato potere riducente): in una *thermal runaway reaction* (reazione fuggitiva esotermica), una cella rilascia rapidamente la sua energia chimica immagazzinata (associata, cioè, alle specie chimiche di cui è costituita e alle reazioni indesiderate cui possono dare luogo). Queste reazioni non sono quelle elettrochimiche previste dallo scopo per cui nascono le celle (accumulo e erogazione di corrente) ma sono "non desiderate". Generalmente esotermiche, veloci (elevata velocità di autoriscaldamento del sistema), con produzione di sostanze gassose cui consegue aumento improvviso del volume interno alla cella, sovrappressione e scoppio.

I motivi di innesco di tali reazioni sono diversi. Tra questi vi rientrano la scarica al di sotto delle tensioni stabilite dal costruttore o *overdischarge*, e la carica al di sopra dei potenziali nominali: *overcharge*.

Lo studio richiamato a pagina precedente [SANDIA, 2004], caratterizza il profilo di fuga termica suddiviso in tre principali stadi termici:

- I) da temperatura ambiente fino a 125°C;
- II) da 125°C a 180°C;
- III) oltre 180°C fino all'esplosione.

I fase. Tra temperatura ambiente e 125°C si instaurano le condizioni di fuga termica a partire da una reazione esotermica all'anodo per decomposizione del SEI (a partire anche a temperatura di soli 50°C). La morfologia dell'anodo influenza fortemente il comportamento termico. La decomposizione del SEI porta alla riduzione dell'elettrolita per reazione con il carbone litiato e generazione di gas che aumenta con la temperatura.

II fase. Sopra i 125°C fino a 180 °C aumenta la velocità di decomposizione del solvente con CO₂, CO, C₂H₄ principalmente prodotti al catodo e H₂ all'anodo. Oltre i 140°C aumenta l'autoriscaldamento con decomposizione catodica e anodica con formazione di un sistema chimico complesso. La concentrazione di elettrolita è critica sia per la cinetica di riscaldamento che per la produzione di gas.

III fase. Oltre i 180°C si verificano numerose reazioni esotermiche con produzione di gas fino a decomposizione esplosiva. Veloci reazioni di decomposizione avvengono inizialmente tra catodo e soluzione elettrolitica (circa 140-190°C) seguite da decomposizione immediata all'anodo (circa 200-225 °C) con rilevante produzione di gas in grado di rompere l'involucro con espulsione dell'elettrolita residuo e dei gas stessi. Il materiale espulso è infiammabile e facilmente incendiabile alla presenza di una scintilla esterna.

In **Figura 4** è mostrato il comportamento di celle sottoposte a diverse temperature di invecchiamento (80% di carica, 40, 50, 60 °C). Come si può vedere l'andamento della velocità di autoriscaldamento tende asintoticamente all'infinito a circa 160°.

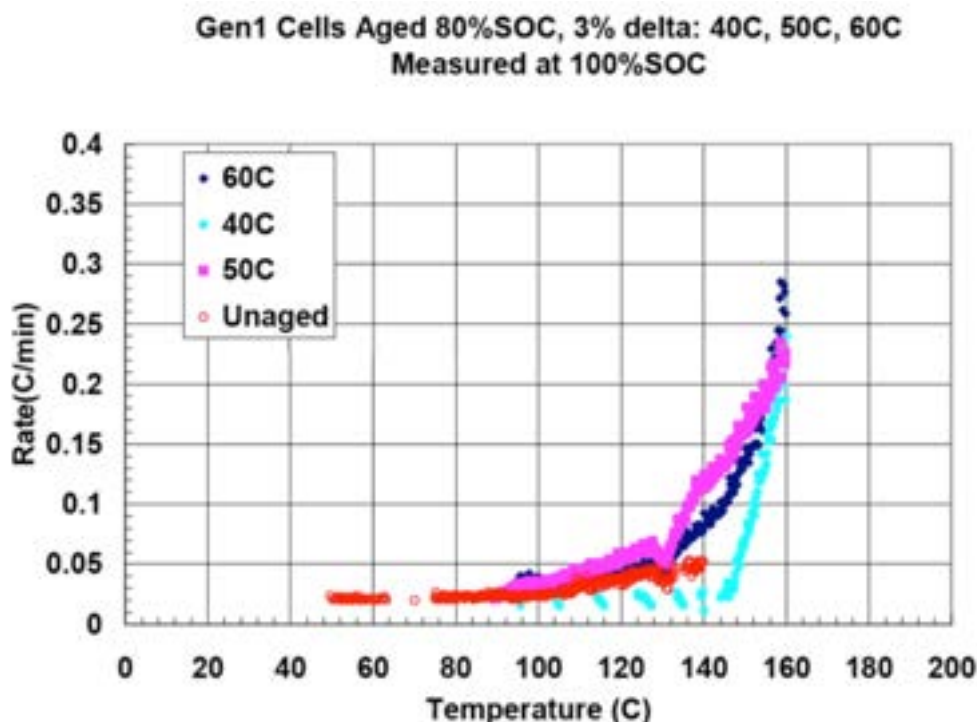


Figura 4. Test ARC di una cella commerciale (Gen1) carica al 100 % e invecchiata all'80 % di carica a differenti temperature.

Altri studi termochimici

Stabilità termica dell'elettrolita

Una delle composizioni tipiche dell'elettrolita di una cella Litio-ione prevede la presenza di un sale litiato e di una miscela di uno o più solventi organici ionici.

Per quanto riguarda il sale litiato, uno studio [Yang et al, 2006] riporta dati sulla stabilità termica del sale LiPF_6 . In assenza di acqua, il sale LiPF_6 si decompone endotermicamente formando LiF solido e 1 molecola di PF_5 gassoso come riportato nello schema di reazione (1).

In presenza di acqua, si ha un effetto significativo sulla composizione chimica dei prodotti gassosi che si formano durante le fasi di decomposizione del LiPF_6 [Yang et al, 2006]: vengono prodotte, in totale, 2 molecole di acido fluoridrico e 1 molecola di POF_3 secondo lo schema di reazione (2). In queste condizioni (presenza di acqua), la reazione (2) inizia circa 27°C al di sotto della reazione (1) e questa inizia a temperature un poco più alte. Il PF_5 che si forma si decompone secondo la reazione (3).

La reazione (1) in assenza di umidità (condizione di cella) inizia sopra i 105°C , mentre la reazione (2) in presenza di solo 300 ppm di acqua inizia circa a 90°C cioè circa 25°C meno che la reazione 1. In presenza di acqua anche il PF_5 formato dalla reazione (1) a temperature superiori a 115°C si decompone secondo la reazione (3). In Figura 5 sono riportate le decomposizioni di LiPF_6 .

Rimane comunque il carattere endotermico della decomposizione del LiPF_6 . Il bilancio di massa di queste reazioni sarà argomento di studi successivi.

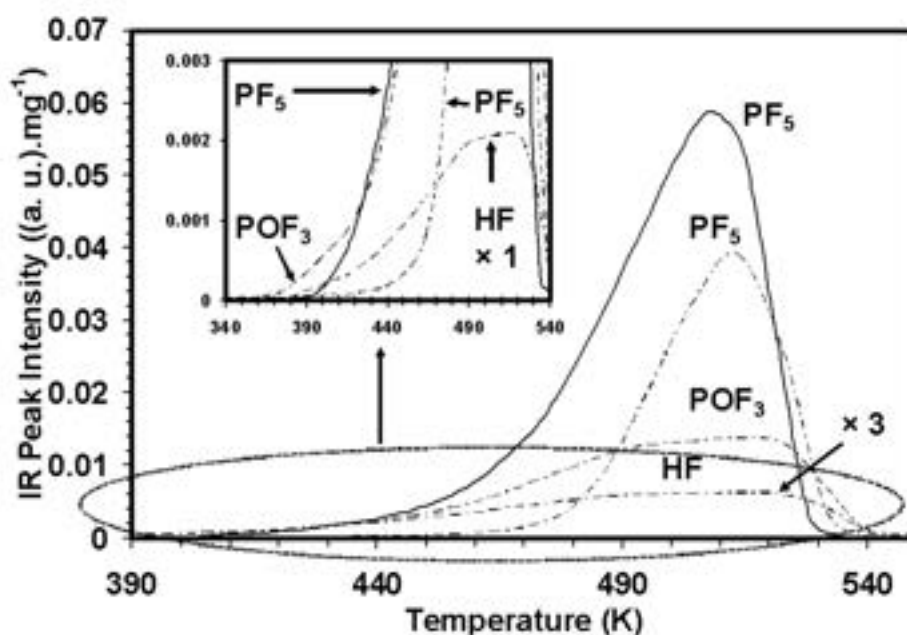
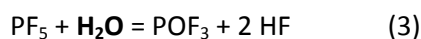
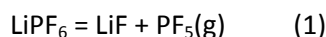


Figura 5. Evoluzione dei prodotti gassosi durante la decomposizione di LiPF_6 ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, Ar, $\text{H}_2\text{O} < 10\text{ppm}$ – linea solida, $\text{H}_2\text{O} = 300\text{ ppm}$ – linea tratteggiata).

In presenza dei solventi, un altro studio [Wang et al., 2006] mostra che la decomposizione del LiPF_6 catalizza la decomposizione **esotermica** dei solventi etilen carbonato (EC) e dietilcarbonato (DEC), con formazione rapida, tra le altre, delle seguenti specie gassose: HF (corrosivo); C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ (infiammabili); CO_2 .

Il composto PF_5 , generato dalla decomposizione endotermica in ambiente anidro del sale litiato (Reazione (1) di pagina precedente), essendo un forte acido di Lewis è in grado di reagire con i solventi utilizzati. PF_5 attacca il lone pair dell'ossigeno nelle molecole degli alchil carbonati. In Figura 6 è riportato il comportamento della miscela 1:1 di etilen carbonato (EC) e dietil carbonato (DEC) con LiPF_6 1 M.

A circa 110°C inizia la decomposizione di LiPF_6 che a circa 180°C provoca un forte fenomeno esotermico.

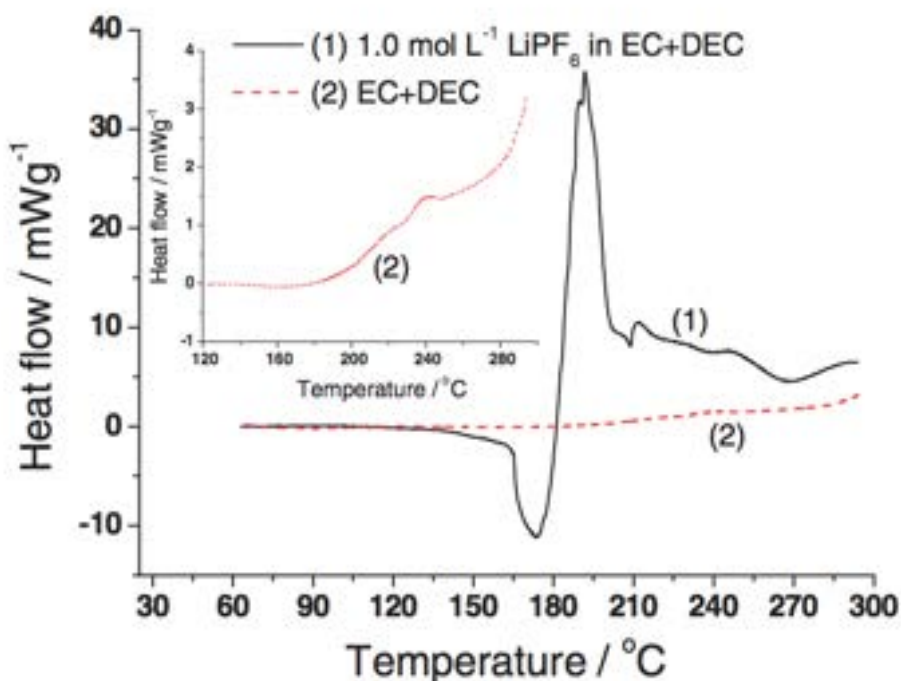


Figura 6. Flusso di calore in Ar, $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$, di una soluzione EC+DEC senza e con LiPF_6

Interazione Anodo/Elettrolita

L'anodo di una cella Litio-ione è generalmente costituito da carbonio, sottoforma di carbone con una appropriata geometria spaziale.

Il sistema carbone/elettrolita è termodinamicamente instabile in quanto i componenti possono reagire in maniera complessa tra loro provocando formazione di gas combustibili (es. etilene, propilene, etc.). La reazione può comunque essere drasticamente limitata mediante la formazione di uno strato di passivazione ottenuto per lenta reazione controllata tra il carbonio litiato e l'elettrolita, di regola prodotto durante il primo caricamento in fabbrica. Tale strato, identificato con il termine SEI (Solid Electrolyte Interphase), limita drasticamente la reattività tra i due materiali. L'integrità del SEI durante il ciclo di vita della cella è una condizione critica da rispettare garantendo la sicurezza dell'intero sistema che altrimenti tenderebbe a procedere nella reazione carbone/elettrolita con evoluzione di gas. La reazione è fortemente esotermica e oltre una certa temperatura procede rapidissimamente per auto riscaldamento fino a fenomeni incendiari e anche esplosivi. Una inappropriata gestione elettrochimica (sovracarica/sottoscarica) così come elevate temperature di utilizzo/stoccaggio comportano il degrado del SEI fino a rottura e rapido procedere di reazioni potenzialmente fuori controllo.

Interazione Catodo/Elettrolita

Il tipo di catodo è l'elemento di maggior influenza sulla sicurezza di cella. L'instabilità chimica ad alta temperatura comporta una decomposizione del catodo con produzione di ossigeno che reagisce esotermicamente con le sostanze organiche (solventi, membrana separatrice ed eventuali additivi) presenti nella cella.

In Figura 7 sono riportati i dati relativi a test ARC per la velocità di autoriscaldamento in funzione della temperatura per una serie di catodi di una cella 18650 [Dougherty and P. Roth, 2012]. Come si evidenzia in figura diversi catodi mostrano differenti velocità di auto riscaldamento: tra questi, il cobaltito di litio, che è stato uno dei materiali più utilizzati in passato, è il più instabile sia in termini di reattività chimica che termica; mentre il LiFePO_4 , non decomponendo per perdita di ossigeno, appare il meno reattivo.

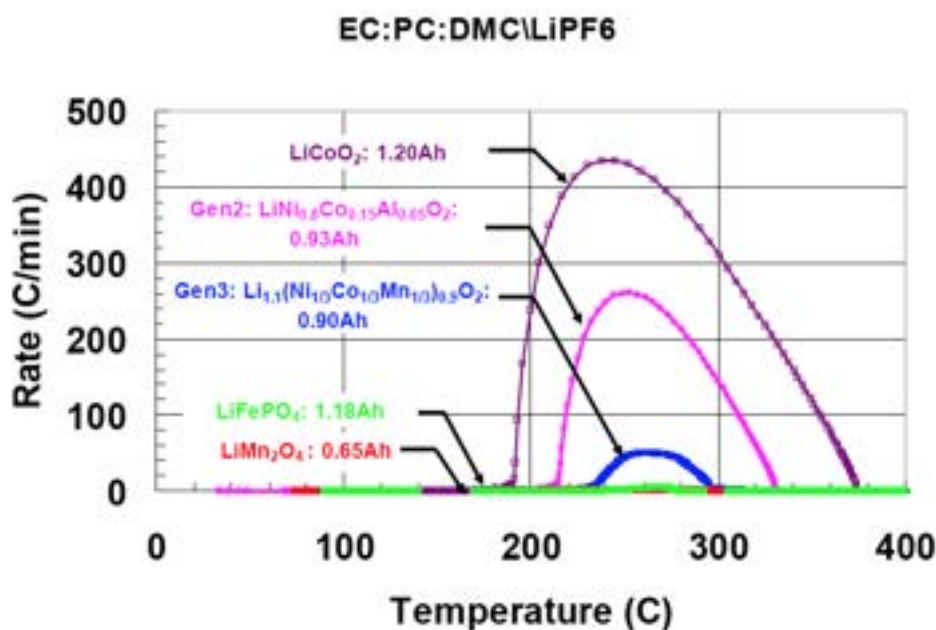


Figura 7. Test ARC per la velocità di autoriscaldamento in funzione della temperatura per una serie di differenti catodi in una cella 18650.

Membrana separatrice

La membrana separatrice che separa il catodo dall'anodo è costituita da un film polimerico poroso di varia composizione chimica. La sua funzione è quella di consentire il trasporto di litio ionico durante la carica/scarica e di evitare (limitare) i corti circuiti.

Il film chiude la propria porosità a temperature a partire da 130-150 °C, interrompendo i processi di carica e scarica della cella: tale fenomeno è in grado di interrompere il funzionamento di cella nel caso di anomalie termiche e di garantirne la sicurezza evitando l'innescare di reazioni di decomposizione termica. Tuttavia, nel caso la temperatura sfugga oltre determinati valori limite, il separatore fonde completamente e i lati catodico ed anodico entrano in corto-circuito.

In Figura 8 sono mostrate le termogravimetrie di due differenti tipologie di polimeri: policlorotrifluoroetilene (PCTFE) e polivinilidenfluoruro (PVDF).

Nel caso del PVDF, oggetto del presente rapporto, si osserva una piccola perdita di peso dovuta ad impurezze volatili a partire da 200 °C, mentre la principale perdita in peso (63%) inizia a 420 °C e si conclude a 460 °C, dove è visibile ulteriore perdita degradativa (37%) che ha termine a 800 °C.

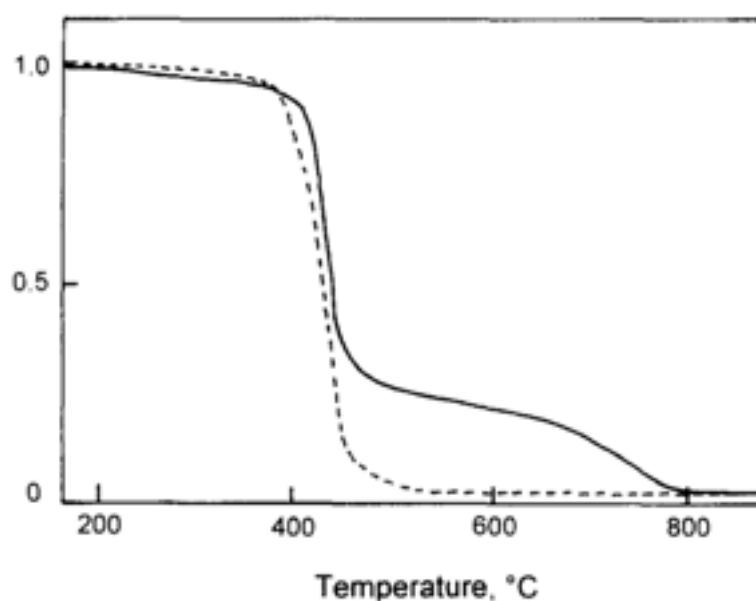


Figura 8. Curve termogravimetriche per PCTFE (linea tratteggiata) e PVDF (continua).

Verifiche sperimentali effettuate nel Laboratorio ENEA UTTMAT_CHI

Sono state effettuate sperimentazioni **preliminari** su reagenti chimici commerciali per uso di laboratorio, con un elevato grado di purezza. Non sono quindi presenti impurezze e/o additivi, come potrebbe accadere nel caso delle stesse sostanze impiegate a livello industriale o comunque presenti in una cella commerciale. Quale elettrolita è stato utilizzato LiPF_6 1M disciolto in una miscela 1:1 di etilencarbonato (EC) e dietilcarbonato (DEC) e quale catodo $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. Ossidi di Mn e Co sono stati pure utilizzati per verificare eventuali effetti catalitici di tali ossidi (Tabella 5).

Gli studi sono stati effettuati mediante analisi DSC a pressione atmosferica (condizioni isobare) e ad alta pressione (condizioni isocore) (Tabella 6).

Elettrolita	LiPF_6 1M disciolto in una miscela 1:1 di etilencarbonato (EC) e dietilcarbonato (DEC)
Catodo	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$
Ossidi metallici	MnO CoO

Tabella 5. Sostanze utilizzate per le prove DSC

	Condizioni di prova	Composizione chimica del campione
DSC Pressione atmosferica	Capsula di alluminio non sigillata	Elettrolita
	Aria contenente 13000ppm H_2O	Elettrolita + ossidi metallici
	Range di temperatura: 50 °C – 350 °C	Elettrolita + catodo
DSC isocora	Capsula da 30 μl in acciaio placcato oro sigillato	Elettrolita
	Aria contenente 13000ppm H_2O	Elettrolita + ossidi metallici
	Range di temperatura: 175 °C – 350 °C	Elettrolita + catodo
	Velocità di scansione: 10 °C/minuto	

Tabella 6. Condizioni di prova

DSC a pressione atmosferica

Sono stati eseguiti alcuni test calorimetrici mediante DSC in aria (13000 ppm di acqua), utilizzando capsule non sigillate di alluminio. I risultati hanno mostrato esclusivamente fenomeni endotermici, unitamente a una deriva termica dovuta ad evaporazione del solvente e dei prodotti volatili di degradazione.

Il solo elettrolita evidenzia due fenomeni: un picco endotermo individuato con la reazione di LiPF_6 con l'acqua [6] e un successivo picco di decomposizione del solvente secondo le reazioni in precedenza descritte a pagina 15. È noto che la fuoriuscita dei gas di reazione dalla cella costituisce un sistema di sicurezza delle celle litio ione e le misure effettuate confermano la necessità di mantenere in perfetta efficienza il sistema di venting delle celle.

L'aggiunta di ossidi o del materiale catodico litiato sembra stabilizzare il sistema rendendo a malapena evidente la reazione di LiPF_6 con l'acqua lasciando quasi inalterato, rispetto al solo elettrolita, il comportamento successivo.

In Figura 9 sono riportati i termogrammi delle prove effettuate a pressione atmosferica.

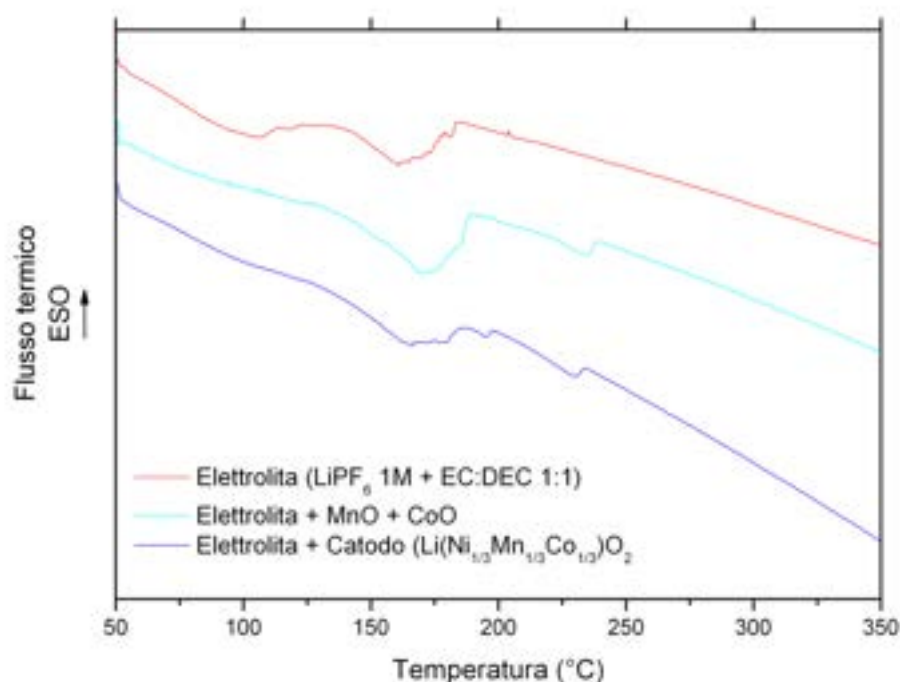


Figura 9. Prove DSC in condizioni isobare

DSC in condizioni isocore

In Figura 10 sono riportati i risultanti termogrammi (portacampioni da 30 μl in acciaio placcato Au per alta pressione, materiale sigillato in aria, contenente 13000 ppm di acqua, scansione a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). L'elettrolita mostra un segnale endotermo a circa 210 $^{\circ}\text{C}$, che si trasforma in esotermo a 240 $^{\circ}\text{C}$, che si mantiene tale fino a circa 280 $^{\circ}\text{C}$.

La presenza del materiale elettrodico litiato separa il segnale endotermo in tre segnali quasi indipendenti, con inizio rispettivamente a 210, 235 e 255 $^{\circ}\text{C}$. Segue il segnale esotermo.

La presenza dei semplici ossidi non litiati sembrano stabilizzare il materiale elettrolitico, che mostra un solo segnale endotermo con inizio a circa 240 $^{\circ}\text{C}$. La prova indica un ruolo significativo della presenza del litio nei materiali testati in copresenza della fase gassosa non espulsa.

Un semplice confronto con i dati di letteratura evidenzia il fatto che ogni sistema ha un comportamento seppur simile diverso caso per caso dovuto alla presenza di differenti additivi, stabilizzanti etc. È del tutto evidente, quindi, che i test su materiali come chemicals ha caratteristiche soltanto indicative ed è necessario, pertanto, eseguire studi utilizzando materiali estratti da celle reali che abbiano lavorato, a diverso stato di carica e diverso invecchiamento.

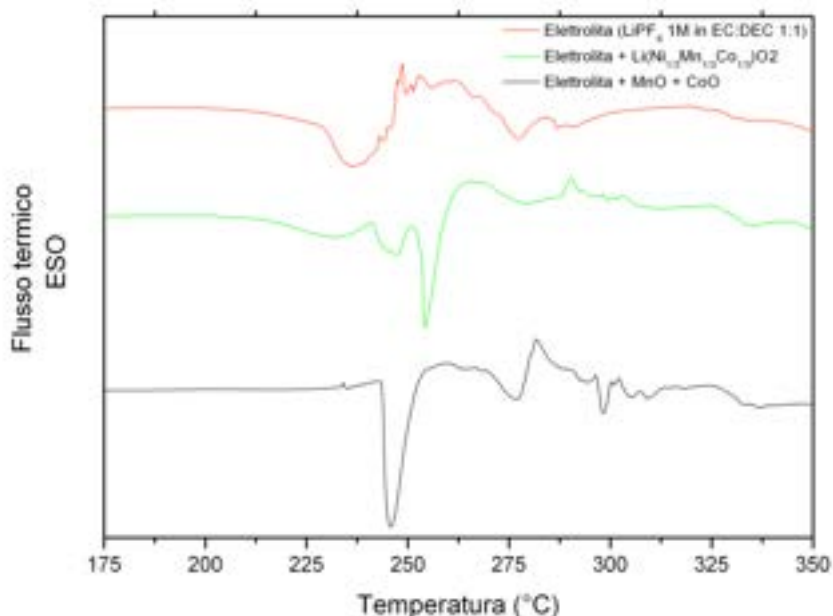


Figura 10. Prove DSC in condizioni isocore

Discussione dei risultati degli studi calorimetrici

Le prove in Differential scanner Calorimeter (DSC) effettuate in ENEA UTT MAT CHI hanno permesso di evidenziare la natura e l'origine delle emissioni gassose pericolose all'interno di sistemi di cella litio ione. E' stato riportato il meccanismo di fuga termica con conseguenti possibilità di fiamma ed esplosione. Sia l'analisi di letteratura che le prove sperimentali eseguite hanno evidenziato la necessità di operare su sistemi reali per ognuna delle differenti tipologie di cella.

- La membrana di PVDF a 150 °C chiude i propri pori, garantendo la sicurezza intrinseca della cella (non passa corrente)
- La passivazione dell'anodo, con formazione del SEI, effettuata durante la prima carica della cella sul luogo di produzione, garantisce che non vi sia contatto tra l'anodo e l'elettrolita. Ma, come risulta dagli studi del SANDIA (rif. pag. 13), per una batteria Sony 18650 la decomposizione del SEI può iniziare poco sopra i 50 °C.
- Durante il funzionamento della cella, i test del SANDIA mostrano lo sviluppo di specie gassose la cui sottrazione dalla cella è garantita dal sistema di venting. Tale sistema agisce anche nel caso di innesco della decomposizione termica dell'elettrolita e va mantenuto efficiente. L'asporto dei gas è garantito, nei sistemi di accumulo destinati all'automotive, dal movimento del mezzo. Condizione che può non essere verificata nei sistemi di accumulo statici e durante la ricarica dei mezzi elettrici.
- Va approfondito lo studio NFPA.
- Il catodo utilizzato nella cella EiG C020 è tra i più stabili (Figura 7).
- L'innalzamento della temperatura interna alla cella, innescata da qualunque causa tra cui lo scenario di incendio esterno o cattivo smaltimento del calore o sovraccarica/sottoscarica, innescando la decomposizione esotermica dell'elettrolita con rapida produzione di prodotti gassosi infiammabili e corrosivi (HF) e probabile esplosione.
- A contatto con l'umidità dell'aria tali fenomeni sono enfatizzati.

- Oltre alla identificazione delle specie chimiche gassose che si producono in condizioni di normale funzionamento o in condizioni di abuso (termico, elettrico e meccanico), per adottare le eventuali misure di prevenzione e protezione è necessario eseguire i bilanci di massa ed energia delle varie reazioni “critiche”.

Misure ambientali preliminari

Le misure sono state effettuate presso il locale denominato “Hall tecnologica- Sala prova batterie” dove erano in corso prove di carica e scarica su un sistema di accumulo costituito da 80 celle Litio - ione di tipo NMC, condotte in camera climatica (temperatura e umidità controllate) con l’uso di ciclatore.

Il monitoraggio ambientale è stato effettuato anche durante altre prove analoghe condotte su un sistema di accumulo costituito da 16 celle Litio - ione Fe-PO₄.

Considerando la sostanziale diversità della chimica dei due sistemi, Litio-ione NMC e Litio-ione Fe-PO₄, ci soffermeremo solo sul monitoraggio condotto sul primo sistema cui afferiscono le celle EiGC020 che costituiscono il nostro caso di studio.

Metodi di misura

Il monitoraggio ambientale è avvenuto in prossimità della camera climatica EOS 1000 (posizione 8 della planimetria di Figura 11), durante le prove di scarica pesante (-80 A) e carica pesante (+80 A) del sistema di accumulo costituito da 80 celle NMC.

Sono state eseguite:

1. Misure dirette del particolato;
2. Campionamento di aria su membrana filtrante (in policarbonato diametro 25 mm e porosità 0,8 µ) con successiva analisi in SEM con microanalisi del particolato;
3. Misure dirette con spettrofotometro portatile IR della presenza di SOV, gas e vapori;
4. Rilevazioni fonometriche, con fonometro di classe 1°;
5. Misure di velocità dell’aria nelle aspirazioni localizzate (Cappa A e Cappa B di Figura 11).

In particolare:

Particolato. Per verificare la presenza nell’aria ambiente di particolato avente le dimensioni tipiche della così detta *frazione respirabile* (raccolta con ciclone tipo Door-Oliver – cut-off 4,5 µ, che comprende anche il PM 2.5 e PM 1) è stato utilizzato un misuratore di particelle a lettura diretta (si usa il principio della light-scattering). Lo strumento (DustTrack TI 820 della TSI) è stato collocato inizialmente al centro dell’ambiente per determinare il fondo di misura e successivamente in prossimità della camera climatica EOS 1000 (Figura 12). Inoltre, tramite un campionatore LEGACY SKC, collocato all’interno della camera climatica EOS 1000 è stato prelevato un campione di aria ambiente da sottoporre ad analisi SEM (Microscopia Elettronica a Scansione con EDS a raggi x) per ottenere una descrizione delle dimensioni delle particelle emesse e della loro composizione chimica, con particolare riferimento ai metalli.

Sostanze areodisperse (gas o vapori). E’ stato utilizzato lo spettrofotometro IR MIRAN SapphiRe-100. Le misure sono state effettuate collocando la sonda dello strumento all’interno delle camere climatiche (Figura 12) in funzione, in prossimità dei sistemi d’accumulo (a circa 10 cm dalle batterie). Sono stati ricercati il monossido di carbonio e altri due traccianti standard quali formaldeide e xileni.

Rumore. Le rilevazioni fonometriche sono state effettuate utilizzando un fonometro BRUEL& KJAER 2260 in prossimità di tutte le “macchine” presenti nei due locali d’interesse e identificate come significative sorgenti di rumore, posizionando lo strumento nei punti in cui si supponeva venisse a trovarsi il lavoratore durante le attività di laboratorio.

Velocità dell'aria. Le misure sono state effettuate nelle cappe A e B utilizzando un anemometro a ventolina *Testo (Mod. 435)*. Per ciascuna cappa sono state realizzate misure anemometriche all'imboccatura dell'aspirazione, sul piano di lavoro, a metà tra il piano di lavoro e l'imboccatura dell'aspirazione (Figura 13), tenendo gli sportelli scorrevoli aperti e chiusi; si è anche presa in considerazione la velocità dell'aria emessa all'esterno dell'edificio, facendo misure in prossimità dell'uscita a bocca di lupo (Figura 14) di entrambe le cappe.

1. Cabina di alimentazione	2. Macchine Ferme (Ciclatori)	3. Camera Climatica UY2250	4. Ciclatore 8376	5. Cappa A	6. Ciclatore 8135	7. Cappa B
8. Camera Climatica EOS 1000	9. Controllo Remoto	10. Ciclatore 8619	11. Scaffale	12. Ciclatore E8325	13. Banco Lavoro	 Estintore a polvere da 6 Kg

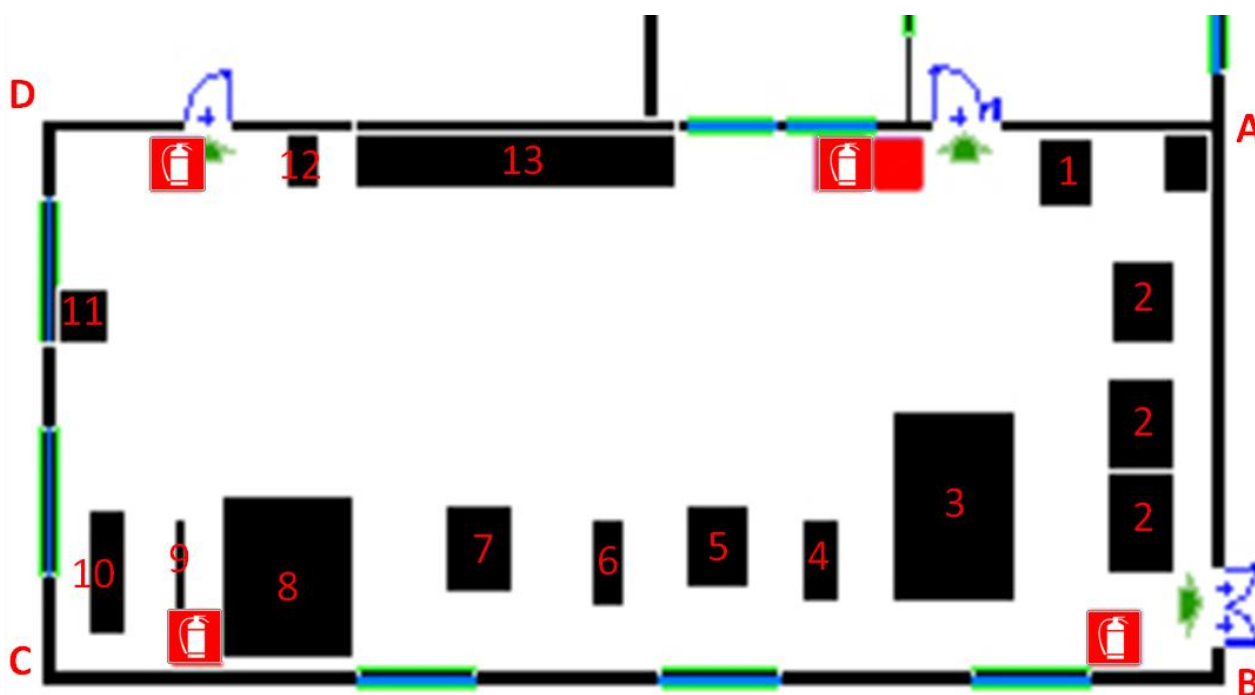


Figura 11. Particolare della Hall tecnologica



Figura 12. Misure di sostanze aerodisperse e polveri effettuate con DustTrack e MIRAN SapphRe-100.



Figura 13. Misure della velocità dell'aria effettuate con anemometro a ventolina posto all'interno della cappa A.



Figura 14. Misure della velocità dell'aria effettuate con anemometro a ventolina in corrispondenza dell'uscita a bocca di lupo della cappa B

Risultati del monitoraggio ambientale e loro discussione

Le misure effettuate per la determinazione del particolato eventualmente aerodisperso durante le operazioni di carica/scarica degli accumulatori, descrivono una situazione con presenza di scarso particolato. L'analisi chimica elementare effettuata sulle particelle in EDS non ha identificato, nelle poche particelle campionate, la presenza di metalli, suggerendo una natura organica e/o minerale del poco particolato presente in ambiente.

Anche le sostanze aereiformi, usate come traccianti SOV (CO, formaldeide, xileni) per la ricerca con lo spettrometro IR, si segnala solo un debole incremento di CO, relativamente al limite di rilevabilità dello strumento, durante le fasi di carica e scarica degli accumulatori testati.

Riguardo alle velocità dell'aria misurate nelle cappe aspirate, si suggerisce di riscontrare le misure rilevate, con i dati di progetto presenti nei libretti d'uso e manutenzione delle macchine cui esse sono asservite, in modo da verificarne le condizioni operative ed eventualmente pianificare interventi manutentivi.

In ultimo, i livelli di pressione sonora misurati con le diverse strumentazioni in funzione, descrivono rumori massimi di poco superiori a 70 dB(A).

Tabella 7. Misure ambientali di particolato e sostanze aerodisperse

Particolato: Frazione respirabile (compreso PM 2.5, PM 1)	Strumento di misura		DustTrack TI 820	
	Punto di prelievo		A circa 20 cm dalle batterie, con la camera climatica aperta	
	Condizioni operative del sistema di accumulo		Scarica pesante (-80 A)	Carica pesante (80 A)
	Tempo di campionamento		7' 30"	23' 49"
	Valori		FONDO: 0,00 mg/m ³ MEDIA: 0,025 mg/m ³ MIN: 0,016 mg/m ³ MAX: 0,070 mg/m ³	FONDO: 0,00 mg/m ³ MEDIA: 0,023 mg/m ³ MIN: 0,019 mg/m ³ MAX: 0,046 mg/m ³
Sostanze aerodisperse	Strumento di misura		MIRAN SapphiRe-100	
	Punto di prelievo		All'interno della camera climatica aperta	
	Condizioni operative del sistema di accumulo		Scarica pesante (-80 A)	Carica pesante (80 A)
	Valori	Monossido di carbonio	FONDO: 1,2 ppm VALORE: 1,6 ppm	FONDO: 1,2 ppm VALORE: 2,3 ppm
		Formaldeide	-	FONDO: 1,2 ppm VALORE: Inferiore al limite di rilevabilità
		Xilene	-	FONDO: 1,2 ppm VALORE: Inferiore al limite di rilevabilità

Conclusioni

In un sistema di accumulo realizzato con batterie Litio ione, l'identificazione dei pericoli deve partire dalla conoscenza della chimica delle celle, sia in termini di composizione che di reattività, a partire dalle condizioni di normale funzionamento della singola unità fino a quelle di abuso, estendendo le valutazioni a tutto il sistema di accumulo nel quale tali unità interagiscono tra loro per mezzo dell'elettronica del sistema. Le celle Litio ione sono dispositivi chimici con una grande capacità di accumulo energetico: energia chimica che si converte in energia elettrica, quando richiesta.

Dagli studi effettuati, si evince che, tra le sostanze presenti in una cella Litio ione del tipo NMC: l'elettrolita tale e quale presenta pericoli per la sicurezza (incendio ed esplosione); l'anodo e il catodo possono essere costituiti da nano particelle e presentare i relativi pericoli per la salute; l'ossido misto di Li, Co, Mn e Ni di cui è realizzato l'anodo presenta rischi di cancerogenicità, e non è stato possibile reperire studi in proposito per i solventi organici che costituiscono l'elettrolita; il LiPF_6 è in sé corrosivo. In questo studio sono stati parzialmente chiariti i comportamenti chimici di questi sistemi nelle condizioni di normale funzionamento e in quelle di abuso.

Dal punto di vista normativo, le celle Litio ione sono dispositivi chimici che rientrano nella definizione di "Articolo" fornita dal REACH [Regolamento (CE) n. 1907/2006] ma ancora nessun documento specifico è stato prodotto. Il vantaggio dell'applicazione del REACH su questi sistemi è certamente quello di poter disporre di tutti i dati di composizione e di sicurezza necessari per la manipolazione di questi dispositivi e l'adozione delle opportune misure di tutela della sicurezza e degli utilizzatori durante l'intero ciclo di vita delle batterie, ovvero di poter ricevere dai produttori le Schede di Sicurezza complete e debitamente compilate, risolvendo una delle criticità evidenziate nel nostro lavoro.

Attualmente classificate come *Hazmat* dalle norme giuridiche che disciplinano il trasporto delle sostanze pericolose negli Stati Uniti (US DOT – United States Department of Transportation) e *Dangerous Good* (Merci pericolose) nella normativa UN (United Nations) e ICAO (International Civil Aviation Association) recepite nei vari ordinamenti giuridici internazionali, per quanto riguarda il rischio incendio ed esplosione, sono oggetto di studi di sicurezza tuttora in corso. Questa situazione mostra una chiara incongruenza con l'impiego di batterie con tale chimica nel campo *auto motive*, e comunque suggerisce che si debba porre una debita attenzione al problema, attraverso la conoscenza e l'adozione di adeguate misure di prevenzione e protezione.

In merito alle norme tecniche, esiste un *corpus* internazionale (IEC) di cui andrebbe promosso il recepimento a livello europeo e nazionale, prima ancora della diffusione massiva di questi sistemi di accumulo.

Ad oggi sono ancora pochi gli studi di caratterizzazione riportati in letteratura. I SANDIA National Laboratories e l'NFPA si stanno muovendo in tal senso e la loro attività andrà seguita ed applicata, anche dal punto di vista metodologico, ai diversi sistemi prima della loro immissione sul mercato.

Nelle condizioni di normale funzionamento, gli studi effettuati dal SANDIA N.L. mostrano la produzione di gas infiammabili (idrogeno compreso). Questi studi andrebbero ripetuti su sistemi con chimica diversa, perché sono queste le informazioni necessarie alla progettazione in sicurezza di locali batteria o locali di carica veicoli ibridi o elettrici.

La decomposizione rapida ed esotermica e, comunque, l'innesco di reazioni indesiderate esotermiche tra i materiali contenuti nella cella (Thermal Runaway) si può avere: in condizioni di *over-discharge* o *over-charge* ripetuti (condizioni che possono essere realizzate anche da cortocircuito di paralleli); di esposizione a temperature al di sopra dei 45 °C o partecipazione al fuoco; di mancato o anomalo funzionamento dei sistemi di raffreddamento; di presenza di impurezze. La qualità dei materiali, l'affidabilità e la durabilità dei componenti elettronici sono fattori che influenzano queste condizioni.

L'impiego della tecnica di *safety reviewing*, ha consentito di raccogliere in modo organico ed ordinato le informazioni e di: mettere in luce le criticità, la necessità di un approccio interdisciplinare al problema della sicurezza (coinvolgimento di elettrochimici, esperti in tecniche calorimetriche, elettrotecnici), promuovere studi più approfonditi, avviare test specifici che dovranno essere estesi ai sistemi sperimentati nei nostri laboratori e corredare i test di abuso, acquisire informazioni utili per la progettazione di un laboratorio per le verifiche di sicurezza.

Riferimenti bibliografici

Cardillo P., "Incidenti in ambiente chimico. Guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive". A cura della Stazione sperimentale per i Combustibili, 1998.

Center for chemical process safety of the AIChE, "Guidelines for Hazard Evaluation Procedures", II edition, § 6.1, New York, 2008.

Di Bari C., Studio preliminare di sicurezza di un sistema di accumulo elettrico realizzato con celle litio-ione, Report RdS/2011/309, Settembre 2011. http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/tecnologie-elettriche/rds-309-122-studio-preliminare-di-sicurezza-di-un.pdf

Dougherty D. and P. Roth, "A general discussion of Li ion battery safety", J. Of Electrochemical Society – *Interface* summer 2012 37-44

Exponent Failure Analysis Associates, Inc., "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Final Report, July 2011, Fire Protection Research Foundation.

Hui Yang et al, "Thermal stability of LiPF₆ salt Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆", Journal of Power Sources 161 (2006) 573-579.

La Barbera A., F. Padella, "Studio dell'emissione di gas potenzialmente combustibili e pericolosi da sistemi di cella Litio ione. Individuazione delle specie chimiche e analisi termochimica.". ENEA UTTMAT-CHI, Rapporto riservato. Roma, settembre 2012.

Napolitano M. G. "Estrazione supercritica di oli essenziali: uno studio di sicurezza". Tesi finale per il Master di II livello in Sostanze Organiche Naturali, Università "La Sapienza" di Roma. Relatore: prof. Armandodoriano Bianco; correlatore : dott.sa Cinzia Di Bari. Marzo 2012.

Qingsong Wang et al, 2 "C80 Calorimeter studies of the thermal behavior of LiPF₆ solutions", Journal of Solution Chemistry 35 (2006) 179-189

Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'Agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE.

Roth EP, Crafts CC, Doughty DH, McBreen J, "Advanced Technology Development Program for Lithium-Ion Batteries: Thermal Abuse Performance of 18650 Li-Ion Cells," Sandia Report: SAND2004-0584, March 2004.

Stark J. (Magna E-car Systems), "Li-ion battery safety and reliability", 2nd Annual Pan-European Conference, Battery Testing for Electric Mobility, Berlino, 3-4 maggio 2011".

Tripi Gianfranco, "Così si mettono in sicurezza autorimesse ed officine". Antincendio, maggio 2012.

Tübke J. (Fraunhofer Institute for Chemical Technology Pfintztal), "Safety Tests on Lithium Ion Batteries, 2nd Annual Pan-European Conference, Battery Testing for Electric Mobility, Berlino, 3-4 maggio 2011".

Allegato 1: Modulo raccolta dati per Safety Review

Safety Review di un sistema di accumulo a base di celle litio-ione

Modulo raccolta dati

Allegato 1 al Report RDS/2012/095

Autore: Cinzia Di Bari

SOMMARIO

1	SISTEMA OGGETTO DELLO STUDIO	4
1.1	LOCALE BATTERIA.....	4
1.1.1	Descrizione.....	4
1.1.2	Allegati	4
1.2	Impianto: SISTEMA DI ACCUMULO ed equipaggiamento	4
1.2.1	Descrizione.....	4
1.2.2	Allegati	5
1.3	CARATTERISTICHE E COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE CELLE	5
1.3.1	Descrizione e composizione chimica delle celle	5
1.3.2	ALLEGATI.....	9
1.4	QUESTIONI NON RISOLTE	9
2	PROCEDURE di gestione del sistema	11
2.1	START UP	11
2.2	ESERCIZIO	11
2.2.1	Esercizio	11
2.2.2	Manutenzione Ordinaria.....	11
2.2.3	Manutenzione straordinaria	11
2.3	CONDIZIONI DI EMERGENZA	11
2.4	DISMISSIONE (shutdown).....	12
2.5	ALLEGATI	12
2.6	QUESTIONI NON RISOLTE	12
3	NORME APPLICABILI	13
3.1	NORME GIURIDICHE.....	13
3.2	STANDARD E NORME TECNICHE	14
3.3	LINEE GUIDA.....	14
3.4	NORME SPECIFICHE: AUTORIMESSE E AUTOFFICINE	15
3.5	ALLEGATI	15
3.6	QUESTIONI NON RISOLTE.....	15
4	INTERVISTE CON IL PERSONALE	16
4.1	INTERVISTA CON IL PERSONALE ENEA: SVILUPPATORI DEL SA ed ELETTROCHIMICI	16
4.1.1	Domande	16
4.2	FORNITORE DEI MODULI	17
4.3	COMMITTENTE.....	17
4.4	ALLEGATI	17
4.5	QUESTIONI NON RISOLTE	17

5	CASISTICA INCIDENTALE E STUDI DI SICUREZZA	18
5.1	CASISTICA INCIDENTALE	18
5.2	STUDI DI SICUREZZA	21
5.2.1	Bibliografia	21
5.2.2	Test calorimetrici	21
5.3	ALLEGATI	21
5.4	QUESTIONI NON RISOLTE.....	21
6	SCENARI INCIDENTALI	22
6.1	SCENARI INCIDENTALI	22
6.2	SISTEMI DI PREVENZIONE E CONTROLLO	22
6.2.1	Tecnologie disponibili	22
6.2.2	Tecnologie utilizzate nelle celle EiG C020	22
6.2.3	Tecnologie utilizzate nel SA	22
6.3	DURABILITA' E AFFIDABILITA' DEGLI ELEMENTI DELL'EQUIPAGGIAMENTO	22
6.4	ALLEGATI	23
6.5	QUESTIONI NON RISOLTE.....	23
7	DATI E INDICAZIONI PER LA PROGETTAZIONE DEL LOCALE BATTERIE	24
8	BIBLIOGRAFIA	25

1 SISTEMA OGGETTO DELLO STUDIO

In questa sezione si raccolgono tutte le informazioni relative ai locali in cui si trova l'impianto o deve esservi installato (ad esempio: locale batteria), all'impianto stesso e alle celle che lo costituiscono. Inoltre vengono elencati tutti i materiali che costituiscono le celle e reperite le Schede di Dati di Sicurezza (SDS o MSDS - Material Safety Data Sheets) sia delle celle stesse che di ogni sostanza presente nella cella.

Ogni informazione deve essere adeguatamente documentata.

Al termine di ogni sezione si elencano le "questioni non risolte": si tratta di informazioni da completare, dubbi, ecc. che potranno essere risolti nel corso della SR ovvero nelle interviste agli operatori. Queste sezioni saranno completate alla fine, ma è bene mantenerne la traccia.

Gli allegati vanno denominati, elencati e numerati (ad esempio: Allegato 1.1.1.a) : Planimetria locale)

1.1 LOCALE BATTERIA

In questa sezione si descrivono il luogo e le condizioni di utilizzo del Sistema di Accumulo (SA), nonché le funzioni che il SA dovrà esplicare. Facendo riferimento a dati tecnici e ad immagini.

1.1.1 DESCRIZIONE

1.1.2 ALLEGATI

- a) planimetria
- b) fotografie del locale
- c) schema impianto elettrico dal sistema di accumulo al carico (Funicolare)
- d) schema impianto illuminazione ecc.
- e) impianto antincendio
- f) altri impianti
- g) certificazioni degli impianti

1.2 IMPIANTO: SISTEMA DI ACCUMULO ED EQUIPAGGIAMENTO

In questa sezione si descrive il SA, il suo equipaggiamento e le sue modalità di realizzazione. Vanno riassunti i dati tecnici e fornite immagini descrittive.

1.2.1 DESCRIZIONE

Ad esempio:

Il sistema di accumulo è stato acquistato da MICROVETT che lo ha sviluppato per l'alimentazione di autoveicoli elettrici destinati al mercato del nord Europa (temperature medie stagionali: basse). Nel caso del veicolo in movimento l'aria che lambisce il veicolo contribuisce al raffreddamento del SA e, se durante l'operatività dovessero svilupparsi sostanze chimiche queste possono essere asportate. Questo SA è stato disassemblato dall'ENEA, che ha realizzato un altro SA adeguato all'utilizzo specifico.

1.2.1.1 MODULI MICROVETT

Per quanto riguarda i moduli MICROVETT (Fotografia), questi erano costituiti da.... ed erano destinati alla installazione su veicoli elettrici (Fotografia). Le condizioni di uso previste erano le seguenti.....

1.2.1.2 SA MESSO A PUNTO DA ENEA

- 480 celle EIG
- 10 moduli da 4 celle ciascuno collegate in serie o parallelo?
- i 10 moduli sono collegati tra loro.....
- elettronica
- sistemi raffreddamento
- distanziamento moduli
- sistemi di sicurezza impianto: quali e con quali funzioni

1.2.2 ALLEGATI

- a) schema elettrico del sistema di accumulo MICROVETT ed ENEA
- b) schema elettrico dei moduli MICROVETT ed ENEA
- c) eventuali studi di sicurezza disponibili, relativi ai moduli MICROVETT
- d) marcature o conformità a norme tecniche e/o giuridiche dei moduli MICROVETT
- e) fotografie

1.3 CARATTERISTICHE E COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE CELLE

In questa sezione si riportano: la marcatura IEC delle celle, i dati relativi alla loro composizione chimica (desumibile dalle Schede di Sicurezza(SDS) o da informazioni brevettuali, comunque fornite dall'importatore o dal costruttore), alle specifiche di prodotto, alle reazioni elettrochimiche. Si aggiungono poi: le SDS e le proprietà di pericolo delle singole sostanze presenti ed eventuali studi sulle reazioni chimiche che possono avvenire in condizioni di abuso.

In mancanza di informazioni specifiche, si fa riferimento a informazioni su sistemi similari provenienti da ricerche bibliografiche.

Queste informazioni sono essenziali per la progettazione in sicurezza (e a norma) dei locali di utilizzo.

1.3.1 DESCRIZIONE E COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE CELLE

Ad esempio:

Le celle EIG CD20 sono celle prismatiche Litio ione polimeriche, con le caratteristiche tecniche di Tabella 1 e le caratteristiche costruttive illustrate in [Errore](#). L'origine riferimento non è stata trovata. [immagine di repertorio utilizzata solo come esempio]. Le parti fondamentali delle celle sono:

- elettrodo positivo
- elettrodo negativo

- elettrolita
- separatore
- additivi
- collettori di corrente
- sistema di sfogo gas (vent sistem)
- dispositivi elettronici di controllo over-charge (sovracarica) e over-discharge (sottoscarica).

Per conoscere la composizione chimica delle celle, è stata richiesta, al fornitore del SA di accumulo originario, la SDS della cella EIG C020 che è risultata incompleta e, comunque, non conforme alla normativa UE. Le informazioni sono state raccolte in Tabella 2 e sono state integrate dal confronto con la SDS di una cella Kokam SLPB (superior lithium polymer battery), con lo stesso elettrodo positivo ed ugualmente gel polimerica. Per tutte le sostanze sono state reperite le SDS, anche se tutte non sono di buona qualità²; in Tabella 3 sono riassunti la classificazione di pericolo (ove disponibile) e le proprietà fisiche. Per quanto riguarda la composizione dell'elettrolita, non essendo data la composizione si è ipotizzata la presenza di carbonato di etilene (EC) e etilmetil carbonato (EMC), per i quali sono state reperite informazioni aggiuntive (Figura 2. Caratteristiche chimico fisiche di alcuni solventi tipici delle batterie litio-ione (Fonte: Linden's batTery handbook).

TABELLA 1. SPECIFICHE DI PRODOTTO

Modello	EIG C020
Forma	prismatica
Marcatura IEC	
Tipo di cella	Litio ione polimerica
Lunghezza	216 ± 1 mm (esclusi i terminali)
Larghezza	130 ± 1 mm
Spessore	7,2 ± 0,2 mm
Peso	circa 425 g

Condizioni operative	Temperatura operativa	- 30 °C / + 50 °C
	Temperatura di carica raccomandata	0 °C / +40 °C
	Temperatura di stoccaggio	- 30 °C / + 50 °C
	Tensione carica max	-
	Tensione scarica max	-
Dispositivi di sicurezza	?	?
Pre-carica (SEI)	?	?
Altre marcature o certificazioni	?	?

² La valutazione della qualità delle informazioni fornite da una SDS è una questione non semplice. In generale, valutata la conformità alla normativa vigente (per il mercato europeo si fa riferimento al REACH, la scheda deve essere suddivisa in 16 punti ed essere in lingua italiana), si passa alla valutazione della completezza delle informazioni e alla loro congruenza.

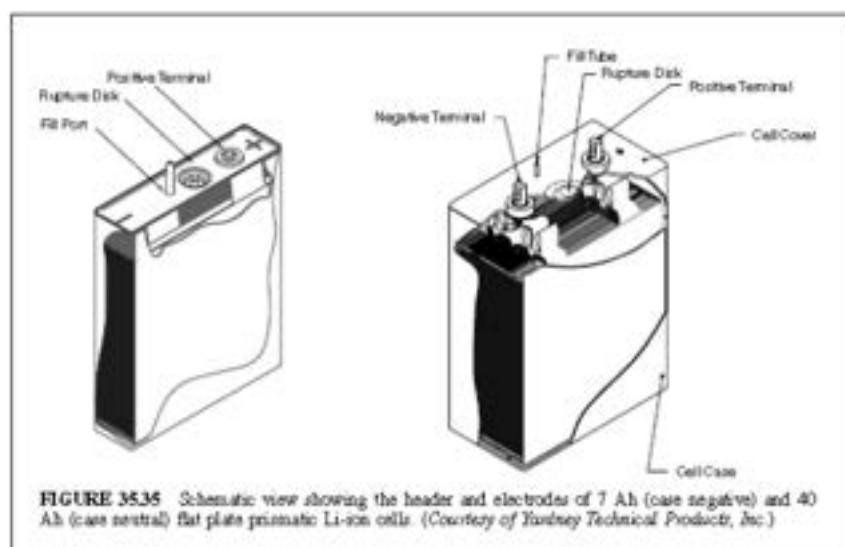


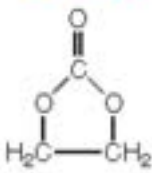
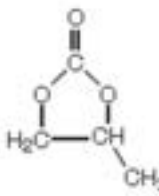
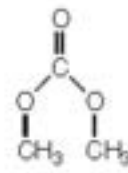
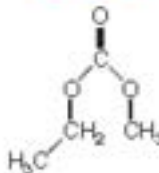
FIGURA 1. SCHEMA CELLA

Tabella 2. Composizione chimica delle celle EIG C020

COMPONENTE	COSTITUENTI	Composizione chimica della cella EIG C020. Fonte: SDS EIG			Ipotesi composizione chimica completa cella EIG C020		
		PRODOTTI CHIMICI	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE	PRODOTTI CHIMICI	CAS	COMPOSIZIONE PERCENTUALE
Elettrodo positivo	materiale attivo (composto di intercalazione)	$\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$	?	20 - 50%	$\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$	182442-95-1	20 - 50%
	collettore di corrente	Al (metallo espanso)	7429-90-5	2 - 10%	Al (metallo espanso) o in lamina sottile	7429-90-5	2 - 10%
Elettrodo negativo	materiale attivo	C	7440-44-0	10 - 30	C (carbonio grafico)	7440-44-0	10 - 30
	collettore di corrente	Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 - 10%	Cu (metallo espanso)	7440-50-8	2 - 10%
Legante (binder)	materiale polimerico	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro		< 5%	PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	24937-79-9	< 5%
Elettrolita	soluzione di esaffluorofosfato di litio in una miscela di solventi organici EC + EMC	?	?	10 - 20%	LiPF ₆	21324-40-3	10 - 20%
					EC (etilene carbonato)	96-49-1	
					EMC (etilmetil carbonato)	623-53-0	
Altri componenti	Film laminato	Al (Film laminato)	-	N.D.	Al	N.D.	residui
	Additivi brevettati				-	-	-

Tabella 3. Informazioni reperite dalle Schede di Sicurezza

PRODOTTI CHIMICI	Stato fisico	Fonte SDS	Frasei R	Tossicità	T _{cl} °C	T _{sc} °C	altro
Li(MnNiCo)O ₂	Solido (polvere)	3M	Si assume il complesso delle proprietà di pericolo per la salute dovute alle singole specie chimiche presenti nel composto	Cancerogeno, Ototossico, Irritante, Sensibilizzante (pelle e apparato respiratorio); Effetti su organi bersaglio		1100	
Litio	Solido	3M	Inflammabile 14: reagisce violentemente con acqua 35: provoca gravi ustioni 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle		1336,5	180	T autoign. 179 °C
Manganese	Solido (polvere)	3M	11: facilmente infiammabile 15: a contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili H319: provoca gravi irritazioni oculari	effetti su organi bersaglio	1962	1244	-
Nichel	Solido (polvere)	3M	40: possibilità effetti cancerogeni (Canc. cat. 3) 43: può provocare sensibilizzazione per contatto con la pelle 48/23: tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso esposizione prolungata per inalazione 52/53: nocivo organismi acquatici...		2730	1453	
Cobalto	Solido (polvere)	3M	42/43: può provocare sensibilizzazione per inalazione e contatto con la pelle 53: può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico		2870	1493	
Al (metallo espanso)	Solido (polvere)	Sigma Aldrich	15: a contatto con l'acqua libera gas estremamente infiammabili 17: spontaneamente infiammabile all'aria		2500	660	
C	Solido (polvere)	Sigma Aldrich	Considerato non pericoloso	verificare SDS carbone attivo, fermo restando che trattasi di grafite - composto intercalazione. Inoltre va verificato se trattasi di nano materiale.			
Cu (metallo espanso)	Solido (foglio)	Sigma Aldrich	molto tossico organismi acquatici		2567	1083, 4	
PVDF (fluoruro polivinilico) polivinilidene fluoruro	Solido (polvere)	Sigma Aldrich	Sostanza non completamente sottoposta a test			165	Tdec > 315 °C
LiPF ₆	Solido (polvere)	Sigma Aldrich & TCI	Corrosivo (acido corrosivo per lo IATA) 34: provoca ustioni		n.d.	200	
EC (etilene carbonato)	liquido	TCI	41: rischio di gravi lesioni oculari 36/37/38: irritante per occhi, apparato respiratorio e pelle		248	38	T autoign. 157 °C Flash point: 143 °C
EMC (etilmetil carbonato)	liquido	TCI	inflammabile (trasporto)		108		

Characteristic	EC	PC	DMC	EMC
Structure				
BP (°C)	248	242	90	109
MP (°C)	39	-48	4	-55
Density (g/ml)	1.41	1.21	1.07	1.0
Viscosity (cP)	1.86 (40°C)	2.5	0.39	0.65
Dielectric constant	89.6 (40°C)	64.4	3.12	2.9
Donor number	16.4	15	8.7 ⁹⁰	6.5 ⁹⁰
Mol. wt.	88.1	102.1	90.1	104.1

*EC = ethylene carbonate, PC = propylene carbonate, DMC = dimethyl carbonate, EMC = ethyl methyl carbonate, DEC = diethyl carbonate, DME = dimethylether, AN=acetonitrile, THP=tetrahydrofuran, γB (From Refs. 69, 70, 71 and 72.)

FIGURA 2. CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DI ALCUNI SOLVENTI TIPICI DELLE BATTERIE LITIO-IONE (FONTE: LINDEN'S BATTERY HANDBOOK)

1.3.2 ALLEGATI

- Specifiche di prodotto (Fonte: costruttore celle) (Tabella 1)
- Fotografia cella e schema con indicazioni delle parti costituenti (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.)
- Scheda di sicurezza della Cella conforme al Regolamento CLP o comunque alla normativa del Paese in cui si deve installare il prodotto (Fonte: costruttore cella o importatore)
- Schede di sicurezza dei singoli materiali
- Altra documentazione: SDS di batterie similari (Kokham)

1.4 QUESTIONI NON RISOLTE

Le seguenti "questioni" sono state affrontate nell'intervista agli operatori e per lo più risolte. Sono elencate a titolo di esempio, al fine di comprendere quali tipo di domande sono nate da questa prima fase di acquisizione delle informazioni sul sistema in studio.

- Dal sito web della TCI risulta che i solventi sono nell'elenco dei prodotti chimici utilizzati nella ricerca sulle celle Litio-ione). La quantità immessa in commercio in Europa probabilmente è al di sotto della soglia di 1 Tonnellata, al di sopra della quale il REACH richiede la registrazione e uno studio di sicurezza, con conseguente obbligo di SDS.
Sono disponibili dati di letteratura per la stabilità termica dei solventi?
- La EIB CO20 è veramente una batteria gel polimerica?
- Nel caso di celle gel-polimeriche, i due elettrodi sono separati da solventi gelificati?
- I collettori sono in "metallo espanso": quali sono le caratteristiche di questi materiali?

- V. *Il $\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$ è un ossido?*
- VI. *Qual è lo stato di ossidazione di Mn e di Co?*
- VII. *Può essere presente Litio in forma ridotta (stato di ossidazione zero)?*
- VIII. *Per il calcolo delle quantità delle singole sostanze è necessario conoscere l'esatta composizione delle celle. Da cosa dipende la composizione percentuale della cella?*
- IX. *Quali sono lo stato fisico e, nel caso di solidi o polveri, qual è la granulometria materiali?*
- X. *Quali caratteristiche hanno i composti di intercalazione?*
- XI. *Sono disponibili i dati di stabilità termica dei singoli composti? T decomposizione....*
- XII. *Sono possibili reazioni del tipo Runaway con produzione di calore e prodotti gassosi?*
 - a. **AZIONE: prove calorimetriche per i composti e in bulk (DSC, ARC, calorimetria di reazione)**
- XIII. *Quali reazioni possono avvenire in caso di abuso?*
- XIV. *Nella SDS il produttore dichiara l'incompatibilità con l'acqua.*
 - a. *Quali reazioni avvengono in presenza di acqua?*
 - b. *Può entrare acqua nella cella?*
 - c. *L'acqua si può sviluppare, anche istantaneamente, durante il funzionamento della cella in condizioni normali?*
- XV. *Gli elementi chimici presenti all'interno della cella, oltre ai metalli, sono: H, F, O, C, P....Questi, in qualche modo, possono reagire riarrangiandosi in modo termodinamicamente più stabile, dando luogo a composti non desiderati e potenzialmente pericolosi..*
 - a. *Si può escludere, ad esempio, la formazione di idrogeno, anche radicalico, sia nelle condizioni di funzionamento normale che in condizioni di abuso?*

2 PROCEDURE DI GESTIONE DEL SISTEMA

In questa parte si raccolgono informazioni sulle modalità di gestione dell'impianto adottate e/o consigliate nel corso della vita dello stesso, ovvero nelle fasi di:

START UP: primo impianto

FUNZIONAMENTO IN CONDIZIONI NORMALI: esercizio, manutenzione ordinaria e manutenzione straordinaria

CONDIZIONI D'EMERGENZA

SHUTDOWN: dismissione

Ogni informazione deve essere adeguatamente documentata.

Al termine di ogni sezione si elencano le "questioni non risolte": si tratta di informazioni da completare, dubbi, ecc. che potranno essere risolti nel corso della SR ovvero nelle interviste agli operatori. Queste sezioni saranno completate alla fine, ma è bene mantenerne la traccia.

Gli allegati vanno denominati, elencati e numerati (ad esempio: Allegato 1.1.1.a) : Planimetria locale)

Ad esempio:

Il SA Microvett è stato fornito senza libretto d'uso e manutenzione.

(Domanda: è necessario per legge?)

Il SA sviluppato dall'ENEA è un sistema sperimentale per il quale, probabilmente, esistono deroghe dall'obbligo previsto dalle norme vigenti.

(Domanda: Quali sono le norme che prevedono l'obbligo del libretto d'uso e manutenzione? Come si applicano ai sistemi sperimentali? Quali sono i contenuti minimi del libretto?)

2.1 START UP

Al momento non esistono procedure.

2.2 ESERCIZIO

Al momento non esistono procedure.

2.2.1 ESERCIZIO

2.2.2 MANUTENZIONE ORDINARIA

2.2.3 MANUTENZIONE STRAORDINARIA

2.3 CONDIZIONI DI EMERGENZA

Al momento non esistono procedure.

2.4 DISMISSIONE (SHUTDOWN)

Al momento non esistono procedure.

2.5 ALLEGATI

- a) Libretto d'uso e manutenzione del sistema di accumulo
- b) Procedure operative di Stat up
- c) Procedure operative per l'esercizio dell'impianto, compresa la manutenzione ordinaria e quella straordinaria
- d) Procedure da adottare in caso di emergenza (nelle quali andranno definite le condizioni di emergenza)
- e) Procedure operative per la dismissione del sistema di accumulo

2.6 QUESTIONI NON RISOLTE

Elaborare le procedure che sicuramente sono previste dalle norme vigenti: VERIFICARE.

E' possibile che i sistemi sperimentali abbiano delle deroghe: VERIFICARE.

3 NORME APPLICABILI

In questa sezione si elencano e si commentano tutte le norme giuridiche (leggi, decreti, ecc.) e le norme tecniche (standard, norme, linee guida emanati da enti nazionali e internazionali riconosciuti quali "enti normatori") applicabili al sistema in esame, con particolare riferimento agli obiettivi della SR, alla sicurezza del sistema e agli adempimenti normativi previsti dalle leggi del Paese in cui deve essere installato il Sistema di accumulo.

Ove queste non esistano, si fa riferimento alle norme UN, a quelle USA o a quelle Canadesi, al fine di applicare sempre il principio di massima precauzione.

Al termine di ogni sezione si elencano le "questioni non risolte": si tratta di informazioni da completare, dubbi, ecc. che potranno essere risolti nel corso della SR ovvero nelle interviste agli operatori. Queste sezioni saranno completate alla fine, ma è bene mantenerne la traccia.

Tutte le norme citate devono essere allegare alla SR e devono essere identificati gli articoli applicabili.

Gli allegati vanno denominati, elencati e numerati (ad esempio: Allegato 1.1.1.a) : Planimetria locale)

Per quanto riguarda le celle, le batterie ed il sistema di accumulo si fa riferimento agli elenchi non esaustivi presentati nelle tabelle seguenti (Tabella 4, Tabella 5, Tabella 6).

I dati per la progettazione del locale batterie sono quelli necessari per la progettazione in sicurezza e comunque in conformità alla normativa giuridica vigente, in quanto il locale è soggetto ad un regime autorizzativo: tale progettazione deve essere affidata ad esperti. Nostro compito è saper chiedere e saper rispondere! d esempio a domande del tipo: si può formare una atmosfera esplosiva? Sono o possono essere presenti sostanze infiammabili? Si può sviluppare idrogeno? Se sì, in quali quantità? Con questa Safety Review abbiamo cercato di raccogliere un numero adeguato di informazioni.

A questo punto ci è sembrato verosimile assimilare il locale batteria ad una autorimessa/autofficina: nel primo tipo di locale si svolgono attività di ricovero di auto e moto veicoli; mentre nelle autofficine si effettuano attività di manutenzione dei veicoli stessi. In un articolo recente [Tripi, 2012], viene trattato anche il caso di locali in cui siano presenti veicoli elettrici o ibridi, evidenziando le criticità dell'argomento. Le norme citate sono raccolte in Tabella 7. La valutazione del rischio incendio ed esplosione deve essere effettuata sulla base delle informazioni che il committente deve fornire al progettista. Numerose sono le deroghe, definite sulla base del layout dei locali, dei sistemi di aereazione presenti e di altre considerazioni specifiche.

3.1 NORME GIURIDICHE

TABELLA 4. NORME GIURIDICHE

ALLEGATO	CAMPO APPLICAZIONE	NORMA	ARTICOLI
A.	Tutela della salute, della sicurezza e dell'ambiente	D.lgs. 81/08 (Testo Unico Sicurezza sul Lavoro)	Titolo IX Articoli 293 -295: Atmosfere esplosive Allegato I: Ripartizione delle aree in cui possono formarsi atmosfere esplosive. Allegato XLIX Campi elettromagnetici
B.		Direttiva Atmosfere Esplosive	

		(ATEX)	
C.	Norme per l'immissione delle sostanze chimiche sul mercato e loro classificazione ed etichettatura	Regolamento (EC) No. 1907/2006 (REACH)	Articolo 3: Definizione di ARTICOLO Articolo 31: Prescrizioni relative alle schede dati di sicurezza. Articolo 33: Obbligo di comunicare informazioni sulle sostanze presenti negli articoli.
D.		Regolamento CLP	Scheda di sicurezza
E.		ADR (Valido nei paesi UE e...)	Trasporto su strada e ferrovia
F.			Trasporto navale in acque interne
G.		IMDG code (Valido nei paesi...)	Trasporto navale in acque esterne
H.		IATA	Trasporto aereo
I.	Trasporto di celle, batterie e sistema di accumulo	UN/DOT 38.3	Trasporto di batterie al Litio sia da sole che come parte di un dispositivo
J.	Batterie e accumulatori	Batteries and Accumulators Directive 2006/66/EC	
K.	Sicurezza elettrica	Direttiva compatibilità elettromagnetica	
L.	Norme di prodotto	Direttiva sicurezza prodotto 2001/95/EC	
M.		Marcatura CE	

3.2 STANDARD E NORME TECNICHE

TABELLA 5. STANDARD E NORME TECNICHE

ALLEGATO	CAMPO APPLICAZIONE	ORGANISMO DI NORMAZIONE	NORMA
N.		CEI	
O.		DIN	DIN EN 62133: 2003-09
P.			IEC 60086-1: Primary batteries - Part 1: General
Q.			IEC 60086-2: Primary batteries - Part 2: Physical and electrical specifications
R.			IEC 60086-3: Primary batteries - Part 3: Watch batteries
S.			IEC 60086-4: Primary batteries - Part 4: Safety of lithium batteries
T.			IEC 60086-5: Primary batteries - Part 5: Safety of batteries with aqueous electrolyte
U.	Batterie ed accumulatori	IEC	IEC 61951-2: Secondary cells and batteries containing non-acid electrolytes - Portable sealed rechargeable single cells - Part 2 Nickel-metal hydride
V.			IEC 61959: Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes - Mechanical tests for sealed portable secondary cells and batteries
W.			IEC 61960: Secondary cells and batteries containing alkaline or non-acid electrolytes - Secondary lithium cells and batteries for portable applications
X.			IEC 62133: Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes - Safety requirements for portable sealed secondary cells, and for batteries made from them, for use in portable applications
Y.	Norme di prodotto		
Z.	Sicurezza ed affidabilità di componenti elettrici ed elettronici		
AA.	Prestazioni		
BB.	Trasporto di celle, batterie e sistema di accumulo		IEC 62281: Safety of primary and secondary lithium cells and batteries during transport.

3.3 LINEE GUIDA

Fonte: <http://www.hy-line.ch/products/mobile-power/lion-battery-packs-custom/battery-standards.html>. Sito web consultato il 21.09.2012

TABELLA 6. LINEE GUIDA

ALLEGATO	ORGANISMO DI NORMAZIONE	NORMA
CC.	ANSI	ANSI C18.3 (Portable Lithium Primary Cells and Batteries) – general guidelines
DD.	UL	UL1642 (Standard for Lithium Batteries) – general guidelines covering “technician-replaceable or user-replaceable lithium batteries”.
EE.		UL2054 (Household and Commercial Batteries) – general guidelines. Individual lithium batteries (cells) covered by UL2054 must also meet UL1625. There is much overlap between UL1642 and UL2054.
FF.		UL 2580 (Batteries for Use in Electric Vehicles), currently under development.
GG.	IEC	IEC 62133 (Secondary Cells and Batteries Containing Alkaline or other Non-Acid Electrolytes) – general guidelines, expected to replace UL 1642 by 2012.
HH.	IEEE	IEEE 1625 (Batteries for Portable Computers) – guidelines to a comprehensive “system” approach to lithium battery safety
II.		IEEE 1725 (Rechargeable Batteries for Cellular Telephones) – guidelines to a comprehensive “system” approach to lithium battery safety.
JJ.	SAE	SAE J 2464 (Electric and Hybrid Electric Vehicle Rechargeable Energy Storage System Safety and Abuse Testing) – general guidelines.

3.4 NORME SPECIFICHE: AUTORIMESSE E AUTOFFICINE

TABELLA 7. NORME PER LA SICUREZZA DI AUTORIMESSE E AUTOFFICINE

ALLEGATO	ORGANISMO DI NORMAZIONE	NORMA
KK.	Ministero degli Interni	DM 4/5/1998 : “Criteri generali di sicurezza antincendio e per la gestione dell'emergenza nei luoghi di lavoro” –Allegato I: progetto di prevenzione incendi.
LL.		DM 1/2/1986 : “Norme di sicurezza antincendi per la costruzione ed'esercizio di autorimesse e simili”. (non sono specificatamente contemplati i veicoli elettrici)
MM.	Stato	D.lgs. 81/08 -Allegato XLIX
NN.	CEI	Guida CEI 0-2: Guida per la definizione della documentazione di progetto degli impianti elettrici. Allegato B e Allegato D. Il committente deve consegnare al progettista gli elementi per la valutazione del rischio incendio ed esplosione.
OO.		Guida CEI 31-35 “Atmosfere esplosive. Guida alla classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione per la presenza di gas in applicazione della Norma CEI EN 60079-10-1”. Efficacia della ventilazione.
PP.		Guida CEI 31-35/A 2007: Atmosfere esplosive. Esempio Gf1 relativo ad aree destinate esclusivamente alla sosta e alla manovra di autoveicoli, oppure box con dimensioni non superiori ai 40 m ² . Esempio Gf2: luoghi di riparazione di autoveicoli.
QQ.		Norma CEI EN 50272-3, 2003: “Requisiti di sicurezza per batterie di accumulatori e loro installazione”. Riguarda solo Piombo, NiCd e altri accumulatori alcalini.
RR.		Norma CEI 21-42: “Requisiti di sicurezza per batterie di accumulatori e loro installazione. La Parte 3 riguarda le batterie di trazione.

3.5 ALLEGATI

Le principali norme citate.

3.6 QUESTIONI NON RISOLTE.

4 INTERVISTE CON IL PERSONALE

In questa sezione si raccolgono le interviste effettuate al personale, con lo scopo di: risolvere le "questioni non risolte", confermare le informazioni raccolte, acquisire informazioni aggiuntive sul SA, sulla sua messa a punto e sulle sue prestazioni, sugli esperimenti effettuati, sulle modalità di gestione e quant'altro può essere utile per completare la SR.

Le informazioni acquisite saranno completate da: conversazioni con esperti, con il fornitore, con il committente.

Ogni informazione deve essere adeguatamente documentata.

Gli allegati vanno denominati, elencati e numerati (ad esempio: Allegato 1.1.1.a) : Planimetria locale)

4.1 INTERVISTA CON IL PERSONALE ENEA: SVILUPPATORI DEL SA ED ELETTROCHIMICI

4.1.1 DOMANDE

Alcune informazioni di sicurezza provengono da uno studio effettuato in ENEA, sempre in ambito RdS, dagli esperti di elettrochimica [Alessandrini ed altri, 2010]. Nello studio si evidenzia che uno dei problemi che "appare più penalizzante per l'uso degli accumulatori al litio è la loro sicurezza". Le condizioni critiche che erano state evidenziate erano riconducibili a **overcharge**, **overdischarge** e **alte temperature** esterne, casi in cui "le batterie litio-ione possono dare luogo alla **decomposizione del solvente con sviluppo di gas e possibilità di esplosioni**". I dispositivi utilizzati per evitare queste condizioni di cella sono: "un **microchip**, che ha il compito di impedire **sovraccariche e sovra scariche**", i dispositivi di sfogo (**vent system**) e "possono essere inseriti carichi di rottura, che in caso di sovra pressione, aprono la cella di fatto disattivandola". A questi dispositivi si aggiunge la formazione del SEI (**solid electrolytic interface**) ovvero dello strato di "passivazione" del catodo ad opera dell'elettrolita realizzato con una prima carica lenta già dal fabbricante. Altri sistemi di sicurezza intrinseca sono in corso di sviluppo ed utilizzano l'aggiunta di sostanze chimiche (additivi) con funzioni del tipo: "in caso di innalzamento della temperatura oltre valori consentiti, in genere da -20°C a 40°C durante l'esercizio e 55°C come picco, polimerizzare l'elettrolita e evitare la decomposizione dello stesso", migliorare "la superficie solida dell'interfase", "precipitare le impurezze presenti", "altri ancora che riducono l'inflammabilità", provocare "un aumento della conducibilità" e altri che "proteggono dalle sovraccariche (in caso di problemi al microchip)".

Gli studi riportati nella sezione "Studi Calorimetrici" del RdS hanno consentito di chiarire quanto succede.

Si riportano di seguito alcune delle domande poste agli interessati, molte delle quali provengono dai paragrafi "Questioni non risolte" delle sezioni precedenti (pagine: 9, 12, 15, 23).

- 1) Quali prove sono state condotte sulle celle? Specificare le condizioni di test e fornire i risultati sintetici.
- 2) E' stata valutata l'eventuale perdita in peso delle celle?
- 3) Quali prove sono state condotte sul SA? Specificare le condizioni di test e fornire i risultati sintetici.
- 4) Sono state effettuate ispezioni visive prima, durante e dopo le prove? Che risultati hanno fornito?
- 5) Sono state riscontrate modificazioni temporanee o permanenti delle componenti del SA?
- 6) Cosa succede se:
 - o Corto circuito della cella (le altre tre celle del modulo continuano ad erogare corrente verso la cella. Ne consegue che....
 - o Altri tipi di guasto

- *Innalzamento della T esterna al di sopra delle temperature raccomandate da EIG per funzionamento e stoccaggio*
 - *da incendio*
 - *guasto o arresto del sistema di raffreddamento*
 - *altre cause*
- *Innalzamento della T interna*
 - *possibili cause di innalzamento T interna:*
 - *Reazioni esotermiche sfuggite al controllo (runaway)*
 - *Decomposizione termica (indotta dall'innalzamento localizzato di T) esotermica (sviluppo di prodotti a basso peso molecolare)*
- *Difetti di fabbricazione*
 - *delle celle*
 - *delle componenti dell'equipaggiamento del SA*
- *Invecchiamento*
 - *delle celle*
 - *delle componenti dell'equipaggiamento del SA*
- *Fine vita*
 - *delle celle*
 - *delle componenti dell'equipaggiamento del SA*

4.2 FORNITORE DEI MODULI

Interpellato per le SDS e le caratteristiche del SA riassunte in Tabella I.

4.3 COMMITTENTE

Visita al locale destinato ad ospitare il SA e materiale fotografico.

4.4 ALLEGATI

- a) *Intervista al personale ENEA (Brainstorming 2011): File .mp3 e trascrizione.*
- b) *Appunti*
- c) *Fotografie Locale Batterie*

4.5 QUESTIONI NON RISOLTE

5 CASISTICA INCIDENTALE E STUDI DI SICUREZZA

In questa sezione si raccolgono in modo organico studi di sicurezza sull'oggetto dello studio (se esistenti). Inoltre si acquisiscono informazioni sulla casistica incidentale del laboratorio di prova (attraverso l'intervista agli operatori o il reperimento di dati infortunistici presso il datore di lavoro) includendo i "near miss" (incidenti mancati). È necessario anche reperire informazioni su incidenti che riguardano sistemi di accumulo, batterie o celle Litio ione con chimica diversa.

Si raccolgono inoltre: le informazioni reperite in letteratura relative a test condotti su tali sistemi ai fini della valutazione della loro sicurezza e i risultati di eventuali prove sperimentali appositamente effettuate per questo studio.

5.1 CASISTICA INCIDENTALE

[Fonte: FPRF, 2011. Pag. 79_81: Tabelle 7 e 8]

TABELLA 8. INCIDENTI OCCORSI DURANTE IL TRASPORTO DI BATTERIE LITIO-IONE.

Date	Incident Description	Likely Cause of Failure
August 2009	FedEx discovered a burning and smoking package at one of their facilities. It contained 33 GPS tracking devices with lithium-ion batteries, two of the devices had heated causing surrounding packaging and cushioning to ignite. The package was not properly labeled.	Mechanical shock/vibration External short circuit Improper packaging
August 2009	UPS found a smoldering package at its Taiwan Hub. Inspection of other packages in the same consignment indicated that similar batteries were shipped without terminal protection.	External short circuit Mechanical shock/vibration Improper packaging
July 2009	UPS found a package emitting smoke in the Dominican Republic. The package had arrived from Fomulus, MI. It contained numerous loose lithium-ion cell phone batteries, not protected from short-circuiting. The package documentation indicated, "used batteries."	External short circuit Improper packaging
June 2009	UPS found a charred and black package inside aULD that was being unloaded in Honolulu, HI. The package had traveled from New Jersey via Philadelphia and California. The package contained an "e-cigar" battery, composed of lithium-iron phosphate cells. The cardboard packaging and inner bubble wrap material was largely intact. FAA investigation determined that external short-circuiting of the battery pack caused overheating of circuitry. Cells swelled but did not vent or ignite.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging
August 2008	UPS discovered a smoking package containing lithium-ion battery powered LED lamps at a ground sort facility.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging
December 2007	Package containing an RC helicopter kit with lithium-ion polymer batteries was discovered emitting smoke at a FedEx sort facility.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging
December 2007	A customs inspector cut into a box with a knife, and accidentally cut into a lithium-ion polymer battery pack. The package contained lithium polymer batteries for RC aircraft, and was improperly manifested / packaged.	Mechanical damage: puncture
September 2007	FedEx discovered a box emitting smoke on offload. The box contained three inner fiberboard boxes. Each inner box contained 120 lithium-ion batteries. The fire was contained to one inner box.	
August 2007	During customs inspection, one of 440 lithium-ion polymer batteries in a package began burning.	Mechanical damage
November 2006	Batteries selected for inspection by a US customs officer underwent thermal runaway. Batteries had arrived in US from China.	Mechanical damage
July 2006	Unlabeled and unmarked package was discovered by FedEx to have caught fire while being held in bond for customs clearance in Korea. The package had traveled from Vienna via Paris and Subic Bay.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging

Date	Incident Description	Likely Cause of Failure
June 2006	Aircraft cargo hold fire alarm was activated during taxiing for departure. The captain activated fire suppression and passengers were evacuated. The source was found to be a package of lithium polymer batteries. The shipment was declared as electric parts (violation of shipping requirements). No UN test report was available for the batteries.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging
March 2006	FedEx discovered a package releasing smoke in an outbound station in China. The package contained lithium-ion batteries.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging
June 2005	UPS discovered a burned package in California upon unloading a ULD from Shanghai. The package contained a lithium-ion battery pack. Upon discovery, the package and contents were cool to the touch and no smoldering was evident.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging
August 2004	A box containing two lithium-ion battery modules for an electric vehicle prototype suffered fire damage. The box was found when FedEx cargo handlers detected smoke emanating from a ULD on an aircraft loading ramp in Memphis, TN. The battery modules had been packaged with metal tools. Investigators ⁹⁴ concluded that the tools had caused external shorting of the cells. Investigators also concluded that the batteries had not been packaged per DOT requirements in a manner to prevent short circuits.	External short circuit brought about by a combination of transport and handling shock and vibration with improper packaging

TABELLA 9. INCIDENTI OCCORSI CHE HANNO COINVOLTO UTILIZZATORI

Date	Description	Likely Cause of Failure
April 2010	A lithium-ion battery powered curling iron in checked baggage appears to have activated and caused thermal runaway of a spare lithium-ion battery. The bag and some contents were scorched.	Unintended device activation, followed by external heating of cells
September 2009	An air carrier's battery available for on-board use by passengers was dropped in-flight and caught fire. Flight attendants attempted to extinguish fire with a Halon extinguisher, and then by pouring water over the battery pack.	Mechanical shock
August 2008	Passenger found his notebook computer battery smoking – he gave it to a flight attendant who placed it in a coffee pot in the galley and poured "water and Sprite" on it.	Cell internal fault
March 2008	i-Theater Video Display unit containing a lithium-ion polymer battery pack underwent thermal runaway in-flight. Captain doused it with water.	Cell internal fault

Date	Description	Likely Cause of Failure
June 2007	While waiting at a gate area, a passenger plugged his notebook computer into an electrical outlet. The computer began smoking and eventually burst into flames. ¹⁴³ Fire extinguishers were used to suppress the fire.	Cell internal fault
May 2007	Ramp worker removed a checked bag that was on fire when loading a passenger aircraft. Fire department investigation indicated source of fire was a battery pack for a handheld video game.	Cell internal fault or mechanical damage
September 2006	Prior to departure, a passenger's notebook computer began to smoke. It was removed from the airplane to the gate area where it continued to smoke and a small flame appeared; a customer service representative discharged a fire extinguisher on the fire.	Cell internal fault
May 2006	Spare notebook computer battery pack purchased on eBay, and placed in hand luggage in an overhead bin underwent thermal runaway. Incident occurred before flight departure, and crew used extinguishers on the plane before the battery pack was removed from aircraft. The fire was eventually suppressed by the fire department after igniting once.	Cell internal fault or mechanical damage

5.2 STUDI DI SICUREZZA

Vedi RdS/2012/095

5.2.1 BIBLIOGRAFIA

5.2.2 TEST CALORIMETRICI

5.3 ALLEGATI

5.4 QUESTIONI NON RISOLTE

6 SCENARI INCIDENTALI

6.1 SCENARI INCIDENTALI

Sulla base degli studi condotti nei capitoli precedenti, diventa possibile elencare e descrivere i pericoli identificati e gli scenari incidentali in cui possono manifestarsi, dando luogo ad eventi non desiderati che sono cause di danno. Per ogni scenario potrà essere valutato il rischio.

6.2 SISTEMI DI PREVENZIONE E CONTROLLO

6.2.1 TECNOLOGIE DISPONIBILI

TABELLA 10. ELENCO DI ALCUNI SISTEMI DI PREVENZIONE CONTROLLO

Microchip	Impedire sovraccarichi e sovra scariche
Dispositivi di sfogo (vent system)	Eliminazione dei gas prodotti durante il normale funzionamento o in condizioni di fuga termica
Carichi di rottura (disco di rottura)	In caso di sovra pressione, aprono la cella di fatto disattivandola
Formazione del SEI (solid electrolytic interface)	Evitare la reazione tra catodo ed elettrolita
Additivi chimici	Polimerizzare l'elettrolita in caso di innalzamento della temperatura al fine di evitarne la decomposizione
	Migliorare "la superficie solida dell'interfase" elettrolica
	Precipitare le impurezze presenti
	Riduzione dell'inflammabilità dei solventi
	Aumento della conducibilità
	Protezione dall'overcharging in caso di malfunzionamento del microchip

6.2.2 TECNOLOGIE UTILIZZATE NELLE CELLE EIG C020

Assenti sistemi di sfogo gas. Non si sa se è presente il microchip.

6.2.3 TECNOLOGIE UTILIZZATE NEL SA

6.3 DURABILITA' E AFFIDABILITA' DEGLI ELEMENTI DELL'EQUIPAGGIAMENTO

Per "durabilità" qui si intende la vita media del componente elettronico o meccanico o della cella (ad esempio: numero delle ore di funzionamento dichiarato dal costruttore (o meglio, misurato), ovvero tempo di vita.

Per "affidabilità" si intende, invece, la conoscenza del rateo di guasto del componente elettronico o meccanico o della cella. Questo parametro, in particolare, è correlato al numero di oggetti testati per ogni lotto di produzione, rispetto alle dimensioni del lotto stesso.

Si tratta di acquisire dai costruttori, i dati relativi alle celle e alla componentistica utilizzata per la realizzazione del SA (ventole, elettronica, ecc.)

6.4 ALLEGATI

6.5 QUESTIONI NON RISOLTE

7 DATI E INDICAZIONI PER LA PROGETTAZIONE DEL LOCALE BATTERIE

In questa sezione si forniscono, in forma sintetica ed operativa, le conclusioni del lavoro di SR e i dati di progetto e le indicazioni di sicurezza per la progettazione del locale batteria ovvero per l'uso del SA.

8 BIBLIOGRAFIA

In questa sezione vengono raccolti tutti i riferimenti bibliografici della SR. Nel nostro caso le pubblicazioni consultate sono citate in testo e raccolte nella sezione "Bibliografia" del report RdS/2012/095 di cui il presente modulo costituisce l'Allegato I.

La bibliografia è data in ordine alfabetico.

Alessandrini Fabrizio, G. B. Appetecchi, M. Conte, "Studio di fattibilità tecnica sull'applicabilità delle batterie al litio nelle reti elettriche – Stato dell'arte e limiti scientifici e tecnologici", Report RdS/2010/233, Settembre 2010.
REACH regulation (EC) No. 1907/2006. REACH significa: Regolamento 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 sulla Registrazione (Registration), Valutazione (Evaluation), Autorizzazione (Authorisation) e restrizione dei prodotti chimici (CHemicals).
Tripi Gianfranco, "Così si mettono in sicurezza autorimesse ed officine". Antincendio, maggio 2012.

Allegato 2. Intervista al personale

Premessa

Presenti: 2 ingegneri esperti del Laboratorio Batterie (LB); 1 elettrochimico (ECH), 1 ingegnere esperto di circuiti elettronici (EL).

Esegue l'intervista: un chimico del Servizio Prevenzione e Protezione, esperto in rischio chimico e cancerogeno (ES).

Materiale fornito ai partecipanti: copia della SR nella forma preliminare [Di Bari, 2011].

Metodo di lavoro: è stata effettuata una breve presentazione in .ppt sulle informazioni che avevo sulle celle litio ione e sono stati illustrati gli obiettivi dello studio e le incongruenze rilevate e descritte qui di seguito. Si è poi proceduto all'esame della SR e alla risposta ai vari interrogativi. Tutta la sessione è stata registrata in .mp3: il file è stato mandato ai partecipanti ed è stato riversato in word. Le informazioni che seguono provengono dalla registrazione, anche se in alcune parti sono state opportunamente selezionate.

Durata: 90 minuti.

L'obiettivo dell'intervista è stato comunicato ai presenti. Il *briefing* aveva lo scopo di integrare le informazioni acquisite nel corso della SR e di chiarire alcune questioni, tra cui le seguenti.

Gli esperti del Laboratorio Batterie hanno riferito che durante le prove al ciclatore delle batterie Litio ione non si rileva alcun odore e, quindi, alcuna emissione all'esterno di sostanze chimiche, compatibile con il fatto che le batterie sono sigillate. Si osserva però il rigonfiamento di alcune di esse.

Intanto c'è da evidenziare che non tutte le sostanze hanno un odore riconoscibile e che, per quelle che hanno un odore, spesso la cosiddetta "soglia odorigena" (la minima concentrazione in aria percepibile dall'olfatto) è maggiore del "valore limite", ovvero della minima concentrazione in grado di provocare un danno, sia per la salute (ad es. TLV) che per la sicurezza (ad es.: limite inferiore di infiammabilità). Dunque non è detto che non si sviluppino sostanze chimiche volatili: in questa direzione va l'osservazione del "rigonfiamento" della batteria in alcune condizioni di test. E non di tutte!

In merito al fatto che siano "sigillate", ovvero a tenuta stagna, c'è da chiedersi: in caso di "perdita della tenuta", cosa può accadere? In quali condizioni si può "perdere tenuta"? A quali pressioni interne resiste la tenuta? E ancora: ci sono alcune batterie (non quelle oggetto del nostro studio, ma altre batterie Litio ione) fornite di dispositivi di sfogo o dischi di rottura: significa che sono soggette a sovrappressioni. A cosa sono imputabili?

Per quanto riguarda la progettazione a norma del locale batterie, lo scorso anno è stato interpellato in via informale un esperto del CESI al quale è stato chiesto se era necessario effettuare una verifica ATEX sulla potenziale formazione di atmosfere esplosive. La risposta è stata: no. ma non è stata documentata. Si è fatto riferimento soltanto al fatto che si trattava di sistemi sigillati e che la normativa in vigore non diceva alcunché su tali sistemi.

Ho ritenuto la risposta insufficiente per due motivi. Primo, perché non documentata. Secondo, perché sia chi ha fatto da tramite che l'esperto del CESI, di fatto hanno dimostrato di non conoscere il comportamento di queste batterie. A questo è doveroso aggiungere il fatto che si tratta di sistemi abbastanza innovativi le cui applicazioni su larga scala e potenza, sono oggi in aumento vertiginoso.

Sullo stesso argomento ho interpellato un collega ingegnere ex VVFF. La sua risposta è stata: sei sicura che, anche in caso di incidente, non si possa sviluppare idrogeno? Riferendosi a quanto gli era noto in materia di sale batterie con accumulatori al piombo. La mia risposta è stata: No!. Anche perché all'interno delle batterie esiste l'elemento Idrogeno. E' lì: legato ai solventi organici dell'elettrolita. Ma c'è. E quindi, potenzialmente, si può sviluppare.

1. **ES. Introduzione al briefing.** Sulla base della mia esperienza nell'ambito della stabilità termica/reattività dei prodotti chimici (tecniche calorimetriche) e nel settore dell'analisi di rischio, anche per fare ipotesi sulle situazioni incidentali che possono avvenire. I dati raccolti, oltre a fornire i dati di progetto del locale batteria, potrà anche consentire effettuare una analisi di rischio strutturata, con i metodi del "Risk Assessment" (Event tree analysis, Fault tree analysis, ecc.). Mediante la ricerca preliminare che ho riassunto nella SR ho potuto formulare delle domande del tipo "che cosa succede se" tipiche della "What if analysis". Ma ci sono altri metodi estremamente interessanti e strutturati per effettuare, nel caso dovesse servire, l'analisi di affidabilità di componenti impiantistiche (tempo di vita, ratei di guasto, ecc.) del sistema di accumulo. Molti di questi dati possono portare a quantificare la probabilità di accadimento di un dato evento incidentale: ritengo però che se un evento è ipotizzabile, quello può accadere. Quando? non si sa. Poi ci sono eventi non ipotizzabili che, comunque, possono accadere. Vale la legge di Murphy: "Anything that can go wrong will go wrong"!

2. **ES. Sulla possibilità di sviluppo di Idrogeno.** Ho redatto la lista delle sostanze presenti all'interno della cella, ed ho visto che, comunque, l'idrogeno è presente. Si può sviluppare H₂?

ECH. Non si sviluppa idrogeno gassoso.

ES. L'energia minima di innesco per l'idrogeno, entro il suo campo di infiammabilità, è di 0,02 mJ, che è l'energia di una scarica di corrente di 20 mA con una tensione di 10 V per la durata di 0,1 millisecondi. La maggior parte delle apparecchiature elettriche, nelle condizioni di normale funzionamento, supera questo valore [Fonte: [www.cortemgroup.com, download449.pdf](http://www.cortemgroup.com/download449.pdf)].

3. **ES. Le Celle EiG C020 sono celle litio ione prismatiche?**

ECH. Attualmente in commercio ci sono soltanto le celle litio-ione. Le altre non hanno ancora un mercato diffuso. Vengano fatte su piccola scala e per scopi particolari. Le uniche commercializzate a tutti i livelli sono le Litio-ione prismatiche, in bustina e cilindriche: la forma la dai tu alle batterie al litio.

4. **ES. Le celle EiG C020 non hanno una valvola di sicurezza (da ispezione visiva), ma altre litio-ione ce l'hanno:** ciò significa che questo tipo di celle possono andare in sovrappressione. Per quale motivo?

ECH. Hai visto che nella slide c'era anche un carico di rottura? In quelle progettate bene c'è questo sistema, per cui non vanno mai in pressione. In caso di sovrappressione, il dispositivo si apre! esce il gas, però alla cella non succede nulla. E' il gas che può esplodere, non la batteria!

ES. Infatti, non è che esplodono i solidi: ma i vapori che si possono liberare.

ECH. Si innesca il gas. Poi però, i solidi pure hanno un rischio di esplosione.

ES. Ad esempio, l'alluminio, che è un metallo, solido, se in polvere di determinate dimensioni particellari, in presenza di un innesco può esplodere.

5. **ES. Questo conferma che al fabbricante è noto che, in determinate condizioni di funzionamento, possono svilupparsi sostanze chimiche a basso PM che portano in sovrappressione la cella. Quali sono le cause di sovrappressione? Quali prodotti chimici escono e quali caratteristiche hanno? In quale quantità (taratura della valvola di sicurezza o del disco di rottura)?**

6. **ES. Sulla Scheda di sicurezza.** Nella SDS della cella EiG vengono forniti solo dei range di composizione chimica che sono estremamente ampi. Ad esempio, il materiale attivo del catodo è dato come 20-50%. Da cosa dipende? Di fatto io non mi posso calcolare le quantità di sostanze totali! Ho confrontato i valori con altri produttori. E' interessante verificare che, per due batterie di peso confrontabile, questi produttori hanno fornito la composizione esatta. EiG, no!

LB. Nel caso delle EiG, visto che hai un range, se tu ti metti al limite superiore, cioè nel caso più pessimistico?

ES. In effetti, anche se vado a superare il 100%, posso ricavarmi una quantità. Che moltiplicata per il numero di celle del sistema di accumulo potrebbe fornirmi dei valori da utilizzare nella progettazione del locale batterie. Oppure usare il valore medio...vedremo! Comunque è un valore da "pretendere"!

ECH. Esistendo tante chimiche, non puoi dare cifre precise: ti devi affidare a quello che dicono i produttori. I quali, per bypassare i brevetti, dichiarano o mettono delle sostanze che non servono a niente. Ad esempio, il materiale attivo al catodo è circa il 90% (sulla composizione del catodo), però il materiale attivo può essere una miscela di vari tipi di ossidi: cobaltiti, manganiti, ecc. Grosso modo il catodo è quel 90% + 5% carbone + 5% di elettrolita. La batteria, in genere è composta da: elettrolita, per un 20% circa; l'anodo per un 30%, il catodo per un 60%. Però questa composizione varia a seconda della tipologia. E comunque non fa 100.

7. **ES. Test di sicurezza.** Nel corso della mia ricerca preliminare ho visto che esistono dei test per valutare la sicurezza di questi dispositivi, le prove di abuso. Si tratta di test elettrici, meccanici, ambientali, il cortocircuito, il calore, la foratura accidentale, l'esposizione al fuoco. Tra queste prove ho trovato indicazioni verso prove calorimetriche, ovvero prove in cui un sistema viene sottoposto a variazioni di temperatura (range e velocità programmati) e si registra il comportamento del sistema. Il Lindsey Handbook of batteries riporta studi condotti anche su alcune sostanze. Vale la pena di effettuare, sulle sostanze utilizzate nella nostra batteria, prove di stabilità termica, entalpia di decomposizione, ecc. Risulta dai siti dei fornitori di reagenti per il laboratorio (TCI), consultati per la ricerca delle Schede di Sicurezza, che siamo in presenza di sostanze studiate da pochissimo.

8. **ES. Il sistema di accumulo sviluppato da ENEA** è costituito da 480 celle, 10 moduli da 48 unità?

LB. Sì.

9. **LB.** Volevo aggiungere anche il discorso del **Risk assessment** che può diventare un punto critico nella commercializzazione delle Litio-ione. Oggi, ad esempio, è un punto critico anche la spedizione di questi moduli è un punto critico, perché se lo **spedizioniere** non sa cosa c'è dentro, può non accettare la spedizione. Destinando qualche fondo e consentendo a me di lavorare con un minimo di budget e la possibilità di fare un contrattino ad una persona, secondo me sono soldi ben spesi. L'unica perplessità che ho, rispetto alla sicurezza, è che uno pensa sempre che...metto in mano il problema a questi della sicurezza e non faccio più un passo avanti! Che nasce da un concetto generale che "gli obiettivi dello specialista divergono dagli obiettivi dell'organizzazione".

ECH. Le batterie al litio non possono essere portate sugli aerei oltre i 96 W di potenza. Che sono quelle dei PC per intenderci. Prima non si potevano proprio portare.

ES. *Tenete conto che sono un personaggio atipico. Prima ho fatto una premessa sugli analisti di rischio. Nell'ambito della mia esperienza lavorativa, ho fatto attività di ricerca, elettrochimica, normativa, ho lavorato al ministero della salute...le mie competenze sono di tipo orizzontale e che utilizzo nell'ambito della sicurezza sul lavoro, che per me è un servizio. Un servizio per i lavoratori, ma è anche un servizio di innovazione: se diffondo la cultura della sicurezza, fin dall'inizio posso riversare questi contenuti nell'innovazione tecnologica che proviene dai laboratori di ricerca. inoltre, diffondendo la cultura della sicurezza, chi progetta esperimenti comincia a chiedersi con cosa ha anche fare. Usa prodotti chimici? Mbè, comincerà a leggersi le schede di sicurezza o a cercare informazioni di sicurezza (e salubrità) di quella sostanza. Poi c'è la chimica fisica, le cinetiche di reazione, la termodinamica dei processi...tantissime cose che, si inizia ad utilizzare queste informazioni in modo più aperto, ci danno maggiore consapevolezza di quello che stiamo facendo.*

ECH. Distinguerai tra chi le fabbrica e chi le usa. Chi le usa, le batterie a litio hanno di buono che sono SIGILLATE. Infatti, se entra acqua o umidità al suo interno, questa viene disattivata, non funziona più: è progettata affinché non vi sia fuoriuscita di gas, liquidi o solidi. Questo vale nel caso in cui non ci siano incidenti. In merito a chi le fabbrica, il discorso è un altro. Anche al nostro livello di ricerca su scala di laboratorio. I solventi, noi che le prepariamo, li usiamo. Abbiamo grossi problemi nel fare la valutazione del rischio perché noi facciamo attività di ricerca e non produzione. I materiali cambiano continuamente e li usa in piccole quantità... e noi usiamo: cancerogeni, esplosivi, infiammabili, tossici... di tutti i generi... non ti posso dire di essere esposto a quel prodotto. Magari ne uso 2 grammi in un anno, una sola volta, e poi non lo uso più! Il pericolo c'è, ma è generico. Non riesco ad individuare prodotti che usiamo sempre. Oddio qualcuno ce n'è. Noi testiamo batterie più piccole.

ECH. Alcune batterie utilizzano sostanze tossiche, altre no. Ad esempio le Litio-ferro fosfato...il ferro fosfato non è tossico, costa poco e non crea problemi anche di smaltimento successivo. può essere usato come fertilizzante. I pericoli chimici sono per chi costruisce le batterie. Nelle batterie, oltre ai prodotti dichiarati, ve ne sono tanti altri **additivi: ritardanti di fiamma, sostanze che evitano polimerizzazioni indesiderate.**

10. **ES.** *La Scheda di sicurezza della batteria. La batteria è un articolo per il Reach. E deve essere corredato da una scheda di sicurezza. Anche se vi sono opinioni discordanti in merito (da approfondire) poiché i prodotti non escono dall'oggetto durante l'uso, potrebbe esserci l'esenzione per l'utilizzatore finale. Comunque, per altre attività, l'interessato ha diritto di chiedere la SDS al produttore secondo la normativa europea.*

LB. perciò, quando Microvett (che è un utilizzatore) ha difficoltà a fornire le SDS, si sta appellando a questo aspetto della normativa.

ES. anche se Microvett usa le batterie per installarle sulle automobili (quindi non è un utilizzatore finale)...e deve garantire la sicurezza di tutta l'automobile!

LB. Oltre al fatto che EiG non gli da di più... Ormai abbiamo chiesto varie volte la SDS delle celle, ma ci viene inviata sempre la stessa.

ES. Poiché il sistema di accumulo di Microvett è diverso da quello che avete sviluppato voi, pur partendo da materiale di Microvett, si tratta di due oggetti diversi. Certo è che M. dovrebbe aver fatto una piccola valutazione del rischio del sistema di accumulo da lui prodotto (viene messo su una automobile).

11. **ES.** *Ci sono norme tecniche che dovrebbero essere rispettate? Vi faccio osservare che nel mio portatile c'è una batteria Litio-ione che ha tutta la marcatura CE e tutte marcature per i vari paesi del mondo. Mi sono chiesta, vedendo questo: c'è una normativa giuridica per l'immissione sul mercato di questi oggetti? I nostri sistemi di accumulo EiG non sono marcati! Infatti, una sezione della Safety Review è proprio dedicata alla normativa applicabile. Comunque voi dovete fornire il sistema di accumulo alla ATB completo di una serie di informazioni di sicurezza necessarie per la realizzazione della sala batterie e per la gestione del SA. ...A norma! Quali norme? si tratta di un sistema sperimentale... una ASL mi ha detto...questo studio che tu stai facendo nessuna ASL lo farebbe mai! per cui...è un lavoro di ricerca, non un lavoro che può portare a problemi con le autorità competenti, perché di fatto...*

LB. Portare problemi, che significa? il lavoro che facciamo noi, nella sostanza, è finalizzato alla riduzione del rischio di eventi indesiderati...c'è il valore aggiunto che noi diamo alla ATB: un "manuale" che sicuramente raccoglie il massimo delle informazioni disponibili su quelle batterie e li mette in condizione, nei limiti delle attuali conoscenze di tutti, di correre il minimo dei rischi possibile. Questo è quello che si chiama "il comportamento del buon padre di famiglia". Dopodiché, se la normativa non c'è e succede qualche cosa e viene qualcuno che mi dice non hai fatto questa cosa...gli metterò in evidenza cosa sarebbe stato senza aver fatto nulla.

ES. **Il completamento della SDS.** Già qualcosa è stato fatto. In un Report [Alessandrini, 2010] si richiama in più parti la necessità di effettuare gli studi di sicurezza. Per cui, tornando alla domanda del mio collega ex ingegnere dei VVFF: ma l'idrogeno può svilupparsi? In qualsiasi condizione: funzionamento, manutenzione, guasto...hai raccolto informazioni in merito? Ho preso le SDS della EiG, mancavano i numeri CAS relativi ad almeno 4 composti. In pag. 10 della SDS, con questo numero CAS ho trovato giusto ieri la SDS della 3M per l'elettrodo positivo delle batterie Litio ione e da informazioni su questo composto...

ECH. Per il loro. Perché si tratta di una miscela diversamente compost. Prima veniva usata la cobaltite o la nichelite di litio, il manganito di litio...ognuno per conto suo. Poi si è visto che miscelandoli si ottiene un'alta tensione e prestazioni migliori. Spesso la formulazione più comune è :1/3, 1/3, 1/3. Ma ci sta pure 2:3:5...li chiamano nmc come categoria, dalle iniziali dell'ossido. Ad esempio noi abbiamo comprato delle polveri che erano 1/3, 1/3, 1/3 o 5:3:2.... È un misto di ossidi che poi viene sinterizzato; anche per l'anodo: non si usa una sola grafite, ma grafiti di varie granulometrie.

12. **ES.** *Quali sono le dimensioni delle particelle? Si usano nano materiali?*

ECH.. Qui stiamo sempre nell'ordine di pochi micron... pm10 e pm100. Ed anche verso i nano materiali.

ES. Questi sono anche i problemi. Nanomateriali, nano particelle che hanno una chimica diversa rispetto alla loro formula molecolare e sono molto più reattivi. il Nichel in nano particelle è sicuramente molto più reattivo rispetto alla polvere normale.

ECH. E certo. Il nichel è molto tossico. ma anche il cobalto. e sono costosissimi e sono sottoposti a shortage. Le loro riserve sono basse e non si può pensare di utilizzarli come materiale pieno. tra l'altro il Co è pure un materiale strategico utilizzato per le leghe per i motori degli aerei... quindi costa molto. si fa una miscela di questo genere per abbassare le quantità di cobalto pur mantenendo le prestazioni che può dare tale metallo. Una miscela di tre ossidi. Alluminio espanso come collettore: per portare corrente fuori dalla batteria sigillata. per problemi di corrosione, al catodo si usa alluminio e all'anodo il rame. Se si fa una miscela di questo genere è per abbassare la

quantità di Cobalto mantenendo invariate o migliorando le prestazioni della batteria. Quindi si usa questa miscela di tre ossidi.

13. **ES.** *L'EIG mi dice che c'è l'Alluminio espanso come collettore. Quali sono le caratteristiche chimico fisiche di questo materiale?*

ECH. Perché devi portare fuori la corrente dalla batteria sigillata. Devono essere differenti: per problemi di corrosione al catodo si usa l'Alluminio e all'anodo si usa il Rame.

14. **ES.** *Infatti questo c'è scritto anche sulla SDS. Poi, materiale attivo carbonio, il PVDF (per il quale non mette il CAS), i solventi non sono specificati nel caso della cella EIG e per l'alluminio dice che c'è il film laminato di alluminio come altri componenti*

ECH. In genere si usa LiPF_6 , lo usano tutti come sale e EC+DMC o EC+DE, dei carbonati in pratica sono usati come...

ES. se guardi la scheda di sicurezza io mi sono appoggiata all'altra SDS, che era di una KOKHAM, e ho pensato che essendoci tutti questi punti interrogativi potrei mettere insieme le informazioni e dire: "come elettrolita LiPF_6 in CE+EMC". Fermo restando che l'EIG non ci ha dato la SDS completa del suo prodotto (della sua cella) quindi non sappiamo esattamente la composizione chimica di questo oggetto. Quindi io ho fatto una media delle due SDS che mi sembrava abbastanza verosimile per poi interessarmi dei composti che ci stanno e dire "bene o male qui ci stanno sti composti (tabella 3 a pag. 10)", ho trovato dei CAS, ho scoperto che l'etilene carbonato e l'etil,metil,carbonato sono dei solventi e il LiPF_6 sono sostanze che comunque vengono utilizzate (c'è questo TCI, rivenditore di prodotti chimici americano, che proprio ha scritto: "per le celle litio-ione": i prodotti sono in via di sviluppo).

ECH. In genere c'è una categoria di prodotti per le batterie perché devono essere ultrapuri, perché quando c'è lo ione Litio in mezzo (uno degli ioni più reattivi della Tavola Periodica) che reagisce con tutto (impurezze, umidità), quindi si devono usare reagenti ultrapuri altrimenti il Litio reagisce con le impurezze e si disattiva la batteria.

ES. Quindi siamo di fronte a materiali ultrapuri che non sono completamente noti per quanto riguarda sia le proprietà chimico fisiche (stabilità termica, ecc.) sia le proprietà relative alla salute ed alla sicurezza. Fermo restando che nella maggior parte delle SDS che ho acquisito, alcune in maniera intuitiva del Litio, Manganese, Nichel e Cobalto separatamente (3M quando dà la SDS di questo ossido misto uguale a quello della KOKHAM mi fa riferimento alle proprietà dei singoli materiali). Questa SDS è fatta bene, dettagliata e specifica per il catodo.

ECH. Qui vedo delle SDS per i metalli puri, che però non sono presenti.

15. **ES.** *I metalli in che stato d'ossidazione sono?!*

ECH. Co (III), Mn(IV), Ni(III). Sono ossidi misti LiNiO_2 , LiCoO_2 ,

16. **ES.** *I composti d'intercalazione, cosa sono precisamente? E come si comportano?*

ECH. Immagina la grafite che è il caso più semplice. Essa però ha il limite che la carica si può muovere solo in un piano. Si usano miscele di vari tipi di Carbonio, principalmente all'anodo, ma anche al catodo.

ES. al catodo, per composto d'intercalazione s'intende il materiale attivo; sono questi ossidi che hanno una struttura tridimensionale che consente al Litio di viaggiare a livello longitudinale e latitudinale.

ECH. Dappertutto. Immagina una specie di griglia tridimensionale; attraverso i canali che ci sono nella struttura il Litio (che è l'elemento più piccolo) si va ad infilare nella struttura. All'anodo ad esempio può intercalare un atomo di Litio ogni 6 atomi di Carbonio: è tantissimo, è una quantità enorme. Quindi se l'anodo ha una certa capacità di ricevere tanto Litio il catodo deve avere la stessa capacità. Li devi tarare in modo che una lo cede e uno lo prende, poi in carica...

17. ES. quindi viaggiano ioni Li ed elettroni!?

ECH. Gli ioni Li viaggiano attraverso l'elettrolita e gli elettroni all'esterno, perché la batteria serve proprio a produrre una corrente che tu utilizzi...

ES. quindi noi attraverso l'elettrolita abbiamo gli ioni Li che "passeggiano" e si incontrano con LiPF_6 , col PVDF, con l'etilene carbonato ed etil,metil,carbonato.

ECH. Durante la scarica lo ione Li deve andare verso il catodo, ma in carica procede in senso contrario, ma è sempre lo ione Li che si muove nell'elettrolita. Chiaramente però se si muovesse solo lo ione Li e non ci fosse un circuito esterno dove passano gli elettroni dopo un po' l'elettrodo si caricherebbe (positivamente) e non ci sarebbe più la forza elettromotrice. Quindi l'elettrodo va a chiudere il circuito e quindi va a rimettere la carica sullo ione Li che ritorna allo stato atomico e quindi può continuare il processo fino a quando ci sono gli ioni Li. A quel punto l'anodo è scarico e si deve provvedere a ricaricarlo fornendogli energia e facendogli fare il percorso inverso.

18. ES. quindi quando la batteria si è scaricata io ho il Li atomico?

ECH. No. Dentro la struttura di questi materiali, all'interno di ogni grano si sono infilati tanti Li neutri.

ES. a un certo punto c'è il Li(0)!?

ECH. Sì. Ma non lo trovi come Litio libero, ma dentro una struttura di ceramico, lo trovi inserito là dentro. Però è un legame che non è così forte come un vero legame chimico, e la struttura non lo accetta così volentieri, si rigonfia. Queste batterie si rigonfiano di parecchio. In genere in una batteria al Li il catodo si rigonfia del 15%.

Ad esempio perché non si usano elettroliti ceramici?! Proprio perché perdi il contatto.

Ci sono dei materiali come gli idrati, ad esempio, che non si deformano, perché hanno dei reticoli, dei canali così grossi dove il Li si va ad inserire dove non crea no stress, altrimenti c'è questo rigonfiamento. E questo è un modo come un altro per dire che le batterie si rovinano col tempo perché a forza di gonfiarsi e sgonfiarsi, la struttura spesso si riarrangia e quindi perde una capacità col passare dei cicli, che nel caso del Litio è poca rispetto agli altri tipi di batteria.

All'anodo ci può stare sia il Li che il Titanato di Li. Però il Titanato di Li rispetto allo stesso ha una tensione più bassa. Però il titanato se una batteria al Li ti fa mille cicli quello te ne fa 15-20mila. In genere queste che si trovano in commercio hanno la grafite, perché questa ti dà una tensione simile a quella del Li perché quando intercali il Li dentro si comporta come se fosse un elettrodo di Li. Quindi rispetto agli altri il Li è quello che ha il potenziale più alto rispetto ad un altro semielemento invece una batteria col titanato ha al massimo 2 volt, quindi rispetto ai 4 del Li la ddp (differenza di potenziale) è molto grossa però ti dura molto di più. Dipende dalle applicazioni.

19. **ES.** Dire che le batterie sono sigillate, significa **che sono un sistema chiuso o isolato?**

ECH. Si tratta di un sistema isolato [Nota di ES.: in realtà si tratta di sistema chiuso¹]. In genere noi per sigillare usiamo un materiale poliaccoppiato che contiene uno strato di polietilene o polipropilene, poi c'è l'Alluminio come barriera per evitare che i gas e l'umidità entrino all'interno penetrando nella porosità (ci vuole un metallo che blocchi questo).

La busta del caffè: quello è poliaccoppiato, e dentro ci sta uno strato di Alluminio, all'esterno poi c'è un poliestere. Questi strati vengono attaccati con delle colle poliuretaniche. La sigillatura di queste buste avviene sullo strato di polietilene o polipropilene, quello interno. Allora tu immagina quindi che lateralmente non ci può essere dispersione. Se umidità o altro entra o esce lo può fare solo nella giunzione, ma la giunzione è larga circa 1 cm. Di questo ho fatto delle prove col gel di silice mettendolo in buste sigillate che ho aperte dopo tre anni: erano ancora con l'indicatore blu perfetto, invece mettendolo in bustine di polietilene o polipropilene dopo qualche giorno vedevi che era diventato rosa. Una prova molto grossolana, ma utile.

Non è detto che si usi solo questo sistema. Però le batterie al Litio sono sigillate. Per definizione, se entra o esce qualcosa vuol dire che non le usi. Per la sicurezza delle persone esposte alle batterie in questo modo non succede niente, a meno che non ci sia un problema: un'esplosione, un incendio, un incidente per cui si bucano.

ES. E per evitare quei fenomeni occorre intervenire sulle procedure di uso e manutenzione.

20. **ES.** Parliamo del rigonfiamento.

ECH. Quando parlavo di rigonfiamento io non parlo della confezione, ma del materiale, che è impercettibile. Ma quando **LB** ha parlato di **rigonfiamento della busta**, vuol dire che **si è decomposto il solvente**, che si decompone o perché sovraccarichi o perché sovra scarichi. Le batterie al Litio possono essere pericolose se per esempio le lasci in macchina al sole. A noi non è mai successo nulla e sono 20 anni che ci lavoriamo

ES. Ma voi lavorate in condizioni di laboratorio, quindi controllate e su piccola scala

ECH. La sovraccarica e la sovra scarica la controlliamo, la temperatura pure.

21. **ES.** Quanto è il valore dell' **entalpia di decomposizione del solvente?**

ECH. Non l'ho mai fatto e non posso farlo. Noi studiamo solo una piccola parte dell'attività delle batterie, ed il gruppo è già sottodimensionato rispetto alle nostre esigenze.

¹ [Paolo Silvestroni, *Fondamenti di chimica*, 10^a ed., CEA, 1996. ISBN 8840809988.]

Un **sistema termodinamico** è una porzione di spazio materiale, separata dal resto dell'universo termodinamico (ovvero dall'ambiente esterno) mediante una superficie di controllo (o confine) reale o immaginaria, rigida o deformabile. Un sistema termodinamico può essere sede di trasformazioni interne e scambi di materia e/o di energia con l'ambiente esterno (ovvero tutto ciò di esterno al sistema che interagisce con esso). In particolare:

- Un sistema si dice **aperto** se consente un flusso con l'ambiente esterno, sia di massa sia di energia (tramite calore e/o lavoro e/o altra forma di energia), attraverso il suo confine; un esempio di sistema aperto è una piscina piena d'acqua, in cui l'acqua può entrare o uscire dalla piscina e può essere riscaldata da un sistema di riscaldamento e raffreddata dal vento;
- Un sistema si dice **chiuso** se consente un flusso di energia con l'ambiente esterno, attraverso il suo confine, (tramite calore e/o lavoro e/o altra forma di energia), ma non di massa; ne è un esempio una bombola tenuta chiusa da una valvola, che può scaldarsi o raffreddarsi ma non perde massa (mentre la stessa bombola si comporta da sistema aperto se apriamo la valvola);
- Un sistema si dice **adiabatico** quando non scambia calore con l'ambiente;
- Inoltre, un sistema si dice **isolato** se non permette un flusso né di energia né di massa con l'ambiente esterno.

22. **EL.** *Perché le batterie della SONY esplodevano?*

ECH. L'Idrogeno nelle batterie a Litio non si sviluppa. L'Idrogeno si sviluppa se si usa un elettrodo di Litio metallico che non si usa nelle batterie Litio-ione. In commercio non ci sono batterie che hanno il Litio metallico. Se nelle batterie al Litio metallico entra umidità o direttamente acqua si produce Idrogeno. Quindi quello che si sviluppa là dentro sono i solventi, sono quelli che si decompongono, anche a temperature relativamente basse (60-80°C).

23. **ES.** *Quali sono i prodotti di decomposizione del solvente?*

ECH. Se inneschi un incendio, un'esplosione all'esterno, allora il solvente può dare luogo all'esplosione.

24. **ES.** *E qual è il ruolo di EL?*

EL. Di questi oggetti sorveglio fondamentalmente la **tensione** e la **temperatura**., ma non di ogni elemento. Da elettrotecnico so che nel peggiore dei casi, siccome sono quattro oggetti messi in parallelo, se uno di questi mi va in corto ci stanno tre che hanno una bella corrente per poterli alimentare. Se uno mi va in corto ci sono tre generatori chiusi in corto circuito dal quarto che possono alimentarlo e lo alimentano con una corrente massima che non sarà neanche tanto bassa.

LB. C'è un corto che non è sezionabile per abbiamo costruito il SA.

EL. Il controllo su ogni batteria costerebbe troppo.

ECH. Però la sicurezza assoluta è controllare ogni elemento.

EL. E non lo posso fare. Però sai che posso fare? Posso vedere che se mi va in corto, mi crolla la tensione di tutto il sistema. Allora posso sganciare tutto il resto. Ma quello che voglio capire è se può andare in corto o no. Cioè, man mano che lo uso, questo sistema invecchierà, ma immagino che se invecchia più che andare in corto tende ad aprirsi, cioè tenderà ad avere una resistenza infinita per cui tende a non far passare corrente.

ECH. La cosa peggiore che succede sai qual è? è che **le batterie non sono bilanciate**. Se hai delle batterie in serie o in parallelo (come stanno per le auto per esempio) tu devi mettere in serie o in parallelo diverse batterie. Quando hai queste batterie che sono in parallelo succede che se qualcuna ha una capacità più alta delle altre quella non si carica mentre le altre sono cariche. Se le vai a trattare tutte insieme si ha uno sbilanciamento per cui qualcuna la carichi molto di più le altre le carichi di meno, per questo ci dovrebbe essere il controllo su ogni batteria. Le stringhe al massimo si fanno di tre e si cerca di scegliere batterie omogenee su ogni stringa in modo che abbiano lo stesso materiale attivo e questo lo vedi facendogli un preciclo.

25. **ES.** *Parliamo del preciclo. Cosa è? A cosa serve?*

ECH. Tutte le batterie al Litio per la sicurezza adesso vengono preciclate, cioè gli si fa un ciclo e mezzo. Perché in pratica le batterie al Litio nascono scariche perché all'anodo non c'è il Li (il Li viene messo al catodo). Quindi fai prima una carica e lo mandi all'anodo e poi fai un ciclo completo, quindi hai un ciclo e mezzo di trattamento che fanno in fabbrica. Lo devono fare loro!

E le irreversibilità avvengono tutte lì, perché il problema grasso è l'interfaccia dell'anodo. Sull'anodo si deve creare uno strato protettivo; in pratica si decompone una piccola parte di solvente e forma questi strati di carbonati che proteggono l'anodo. È questo che permette di lavorare. In questo modo hanno ridotto il pericolo di esplosione prima testandole, poi sulle batterie

ci sono dei sistemi di sicurezza intrinseca. Ad esempio c'è un **microchip** (costa centesimi di euro) che impedisce la sovraccarica e la sovra scarica delle batterie.

26. **EL** Il problema è: nelle nostre **EIG ci sarà il microchip?**

LB. Nelle KOKHAM c'è!... Il rischio che si corre è che rovinandosi questa linguetta si è interrotto dentro una sorta di filamento che garantisce che la batteria non vada mai in corto. In quella situazione là s'interrompe quel filamento e la batteria non funziona più. Nelle KOKHAM so che c'è, nelle EIG in teoria ci dovrebbe essere.

EL *l'unico caso grave è quello no?! In qualche modo me ne accorgo perché mi arriva un allarme di tensione, blocca tutto e arriverci. Se invece va in chiusura mi trovo nella condizione antipatica di avere tre generatori, tre batterie che ne alimentano una e lì non ci posso fare niente.*

ECH. *Pensa che se una va in corto e ce ne sono tre in parallelo, tu mandi una corrente per caricarne tre e quindi tu vai a dare la corrente di tre a due. Cioè, non è solo la chimica, ma è anche l'elettronica ad essere importante.*
