

Politecnico di Torino

Ingegneria Energetica e Nucleare A. A. 2022/2023 Sessione di Laurea Marzo 2023

Analisi di rischio per sistemi BESS (Battery Energy Storage System): metodologie applicabili e criticità

Relatori:

Professore Andrea Carpignano Dottoressa Anna Chiara Uggenti Ingegnere Luca Portè Candidato:

Lorenzo Misso s279740

Analisi di rischio per sistemi BESS (Battery Energy Storage System): metodologie applicabili e criticità

Sommario

1.		Intr	oduz	ione	5
2.		Bat	tery l	Energy Storage Systems	9
	2.:	1	L'ar	chitettura dei BESS	11
		2.1.	1	La catena di sicurezza	13
		2.1.	2	Barriere di tipo Elettrico	13
		2.1.	3	Barriere per prevenzione degli incendi e controllo delle emissioni tossiche	16
	2.:	2	Ever	nti incidentali nei BESS	17
		2.2.	1	L'incidente in Corea del Sud	17
		2.2.	2	L'incidente del Victorian Big Battery	18
		2.2.	3	L'incidente McMicken	20
3.		Acc	umul	latori a ioni di Litio	24
	3.:	1	Tecr	nologia agli ioni di Litio	26
	3.2	2	Supe	ercondensatori al Litio	28
	3.3	3	Orga	anizzazione e architettura dei sistemi di accumulo energetico	31
	3.4	4	Dina	amiche di guasto	34
		3.4.	1	Abuso Termico	37
		3.4.	2	Abuso Elettrico	38
		3.4.	3	Abuso Meccanico	43
	3.!	5 Th	erma	l Runaway	43
		3.5.	1 Nor	mative di riferimento	45
4.		Analisi del rischio e Metodologia			
	4.:	1	Sicu	rezza di processo	50
		4.1.	1	Identificazione dei pericoli e analisi What-if	50
		4.1.	2	FMEA e FMECA	53
		4.1.	3	Analisi delle sequenze incidentali	55
5.		Tecl	hnolo	ogy Readiness	57
	5.:	1	Crus	sh	57
5.		2	Mal	funzionamento dell'HVAC / Alta temperatura esterna	60
	5.3	3	Dife	tto Interno	63
	5.4	4	Mal	funzionamento del BMS / Alluvione	65
6.		Con	clusi	oni	69
Bil	bli	iogra	afia		72

Figura 1 - Hydrogen strategy dell'UE [1]	5
Figura 2 - Idrogeno come vettore energetico o precursore energetico per installazioni industriali [1]	6
Figura 3 – Duck Curve [2]	9
Figura 4 - Componentistica di trasmissione di potenza	10
Figura 5 - Installazione di BESS in un parco solare	11
Figura 6 - Spaccato di un sistema BESS [3]	12
Figura 7 - Specifiche tecniche di un sistema BESS [3]	12
Figura 8 - Li-Ion Tamer by Nexceris	15
Figura 9 - Installazione dei Li-Ion Tamer in un container BESS	16
Figura 10 - Rappresentazione dell'architettura BESS con le relative barriere di sicurezza	17
Figura 11 - Incidente in Corea del Sud	18
Figura 12 - Sequenza degli eventi incidentali al Victorian Big Battery [6]	19
Figura 13 - Incidente del Victorian Big Battery	20
Figura 14 - Carcassa del Rack15 [7]	. 23
Figura 15 - Danni subiti dal container [7]	23
Figura 16 - Tecnologie di accumulo basate sul Litio [8]	25
Figura 17 - Batteria a ioni di Litio in fase di scarica [8]	26
Figura 18 - Meccanismo di formazione del SEI [8]	28
Figura 19 - Confronto tra varie tecnologie di accumulo energetico [8]	29
Figura 20 - Schematizzazione dell'accumulo di carica in un supercondensatore [8]	29
Figura 21 - Supercondensatore ibrido [8]	30
Figura 22 - Ciclo di vita di una batteria a ioni di litio [10]	32
Figura 23 - Produzione degli elettrodi di una cella [10]	32
Figura 24 - Assemblaggio di una cella cilindrica o prismatica [10]	33
Figura 25 - Schematizzazione dei possibili assemblaggi di batteria [7]	34
Figura 26 - Schematizzazione dei rischi che insorgono dalle dinamiche di guasto [10]	. 35
Figura 27 - Campo di operabilità di una cella a ioni di Litio, e possibili scenari accidentali al di fuori da ess	a.
[10]	36
Figura 28 - Comportamento di una cella a ioni di litio in caso di Overcharge [10]	39
Figura 29 - Tipologie di cortocircuito interno [10]	42
Figura 30 - Formazione e conseguenze delle dendriti. [10]	42
Figura 31 - Evoluzione delle conseguenze in caso di abusi sulla cella [10]	43
Figura 32 - Triangolo del fuoco [10](3.1)	45
Figura 33 - Fenomenologia dell'incidente [11]	46
Figura 34 - Rifermento grafico degli eventi di venting e thermal runaway [11]	47
Figura 35 – Flowchart per l'analisi del rischio	49
Figura 36 - Rappresentazione di un'analisi What-If effettuata per un impianto BESS	52
Figura 37 - Esempio di una FMEA effettauta su un sistema BESS	. 54
Figura 38 - Possibile evoluzione dell'incidente del crush	. 58
Figura 39 - Seq. B dell'incidente di crush	. 59
Figura 40 - Sequenza iniziale del failure termico	61
Figura 41 – Sequenza B del failure termico: mancato Venting	. 62
Figura 42 – ETA relativo al difetto interno	. 63
Figura 43 - Sequenza B del failure causato dal difetto interno	. 64
Figura 44 - Diagramma degli eventi causato dal failure del BMS	. 65
Figura 45 - Sequenza B nel caso del guasto del BMS	. 66

Figura 46 - Caratterizzazione dello sviluppo dell'HHR, della temperatura e dei gas VOC in due celle con SOC
differenti (50%-100%)

1. Introduzione

Questo lavoro di tesi è volto a finalizzare l'analisi dei rischi connessi a sistemi di stoccaggio energetico per mezzo di batterie. Infatti, la produzione di energia elettrica in modo sostenibile è una sfida che può essere affrontata solo parzialmente dall'installazione e operazione di impianti rinnovabili e risulta altrettanto importante immagazzinare l'energia prodotta.

Il problema dell'accumulo energetico sta diventando sempre più centrale soprattutto perché si sta progredendo verso uno mix energetico che preveda un maggiore utilizzo di energia provenienti da risorse rinnovabile (eolico o solare). Il limite nell'utilizzare queste risorse è che l'energia che se ne ricava risulta essere discontinua nel tempo, e rischia di non essere sufficiente per soddisfare il fabbisogno delle utenze. Per questa ragione

I sistemi di accumulo di energia elettrica consentono di convertire l'elettricità in una forma accumulabile per conservarla e poi riconvertirla quando necessario. In questo framework, si collocano i BESS (Battery Energy Storage System), sistemi stazionari di accumulo energetico a batterie con capacità modulabile fino all'ordine di 1000 MWh, la cui importanza sta crescendo grazie alla loro versatilità in termini di dimensioni e distribuzione di potenza che permette di ottenere un asset energetico rinnovabile più omogeneo e continuo, fondamentale come buffer anche nell'elettrolisi per la produzione di green hydrogen.



Figura 1 - Hydrogen strategy dell'UE [1]

Nell'ottica degli obiettivi preposti dall'Unione Europea, con il *Green Deal*, rientra l'abbattimento totale delle emissioni entro il 2050. Questo obiettivo si concretizza con la necessità di introdurre nel mix energetico risorse rinnovabili, nucleare e utilizzare l'idrogeno come vettore energetico da integrare nella rete del gas.

Proprio in questa finalità risiede il ruolo chiave dei BESS, che possono essere utilizzati come buffer per l'elettrolisi e consentire quindi una produzione continuata di idrogeno verde, da integrare nel gas grid per mezzo di tecniche *Power-To-Gas*. La commissione europea intende quindi incrementare la capacità delle tecnologie per la produzione di idrogeno di 80 GW, puntando ad un mix energetico costituito dal 13% di idrogeno entro il 2050 [1].



Figura 2 - Idrogeno come vettore energetico o precursore energetico per installazioni industriali [1]

A fronte dell'innegabile vantaggio strategico, i BESS possono implicare scenari incidentali, dal guasto elettrico agli scenari di incendio ed esplosione derivanti, la cui modellizzazione in termini probabilistici e di danno su persone, ambiente e asset è tutt'ora in fase di approfondimento. L'obiettivo dello studio qui presentato è quello di valutare le tecniche di analisi del rischio, ben note nell'ambito industriale e che possono quindi considerarsi come *best practices*, e di stabilire se è possibile utilizzarle tal quali per questi sistemi innovativi o se hanno bisogno di un approfondimento di ricerca e conseguente adattamento.

Attraverso l'approccio tradizionale dell'analisi di rischio, a valle della descrizione del sistema in termini di funzionalità, parametri caratteristici e relativi limiti operativi, l'analisi di scenari incidentali avvenuti per sistemi simili, in vari settori industriali, ha

permesso di indagare le conseguenze attese in caso di guasto di una o più celle. Gli step qualitativi dell'analisi di rischio risultano facilmente adattabili ai sistemi di stoccaggio elettrico ed evidenziano le dinamiche di guasto e le criticità tipiche del sistema (es. guasti elettrici da sovratensione o guasti termici in caso di temperatura eccessiva) grazie all'implementazione di metodologie sistematiche come l'analisi FMECA (Failure Modes and Effects Analysis) e la valutazione dei pericoli mediante la tecnica What-If.

Il lavoro è quindi strutturato in due sezioni, una prima parte che mira ad approfondire i pericoli connessi ai sistemi BESS, grazie alle tecniche descritte precedentemente, che consentono di comprendere in modo qualitativo quali sono i limiti di batteria del sistema. In questo contesto è stata data particolare attenzione al fenomeno del *thermal runaway*, ossia la dinamica di guasto più gravosa per una cella. Una maggiore comprensione del thermal runaway permette infatti di inquadrare meglio il contesto nel quale si sviluppa l'incidente e consente di creare un'adeguata risposta dal sistema (o dagli operatori) per mettere il sistema in sicurezza e permettergli di continuare ad operare in modo affidabile. La definizione delle dinamiche di guasto e l'identificazione degli eventi iniziatori sono quindi gli obiettivi primari di questa prima fase di lavoro.

La seconda porzione dello studio ha come obiettivo principale quello della gestione del rischio, studiandone gli eventi caratterizzanti e la loro evoluzione. È necessario definire una catena di sicurezza che sia in grado di intervenire in seguito al *failure* del sistema; quindi creare una struttura sicura sia in termini di *prevenzione* che di *mitigazione* del rischio, che possa intervenire a protezione del sistema quando si manifestano gli eventi iniziatori identificati nella fase precedente del lavoro.

Questa tesi è quindi divisibile in cinque parti:

- 1. Definizione e descrizione di un sistema BESS, con la relativa architettura e la descrizione della catena di sicurezza che applica le protezioni funzionali di sistema. A valle di questa descrizione si procede con la descrizione di eventi incidentali passati, che riguardano i sistemi BESS;
- 2. Descrizione delle tecnologie a ioni di litio, con i loro limiti di batteria e le relative dinamiche di guasto. Si approfondisce in modo particolare il discorso del thermal runaway. Viene effettuata una breve trattazione delle nuove tecnologie costituite da supercondensatori di Litio.
- 3. Descrizione della metodologia applicata, in termini di analisi del rischio. Maggiori approfondimenti per le tecniche di identificazione dei pericoli (*What-if* e *FMEA*), e trattazione sulla realizzazione di un diagramma ad albero;

- 4. Realizzazione dei diagrammi ad albero relativi ai sistemi BESS, con riferimento agli eventi iniziatori identificati nella sezione precedente;
- 5. Conclusioni e discussione sui punti da approfondire, per completare l'analisi con un approccio anche quantitativo.

Questo lavoro di tesi è stato realizzato in seguito ad un'esperienza di tirocinio formativo presso *RAMS&E*, ed è stato presentato al convegno mcT OIL&GAS tenutosi a Milano lo scorso novembre.





2. Battery Energy Storage Systems

Con la crescita e lo sviluppo di un sistema energetico che fa sempre più maggiormente riferimento a risorse rinnovabili, è necessario configurare i sistemi di accumulo energetico nell'asset di produzione di energia, in grado di fornire in modo continuo ed omogeneo l'energia necessaria a coprire la domanda delle utenze.

Infatti, nel contesto delle risorse rinnovabili, avere a disposizione le giuste quantità di potenza non è affatto semplice, in quanto ci possono essere forti oscillazioni in base alle condizioni atmosferiche e climatiche, nonché notevoli variazioni in base alla fascia oraria in cui ci si trova. Un chiaro esempio di queste problematiche è costituito dalla "curva a papera", riportata nella figura di seguito.



Figura 3 – Duck Curve [2]

La curva suggerisce infatti, che se vogliamo sfruttare al meglio l'energia raccolta per mezzo di pannelli fotovoltaici, è necessario raccoglierla durante gli intervalli di sovraproduzione e ridistribuirla quando non è sufficiente.

In questo contesto, si inseriscono i sistemi ESS (*Energy Storage Systems*). Questi sistemi si distinguono in varie categorie che dipendono dalla conversione energetica che effettuano, possono essere infatti meccanici, elettrici o chimici.

L'analisi in cui si colloca questa tesi è mirata ad approfondire le criticità che insorgono nella gestione di ESS di natura elettrochimica, che sfruttano ossia le batterie per lo

stoccaggio e la riconversione dell'energia, da qui il termine *BESS* (Battery Energy Storage Systems).

Al momento la scelta migliore risulta essere quella dei dispositivi agli ioni di Litio. Infatti, la loro elevata densità di potenza, abbinata alle caratteristiche chimiche del Litio, permette di garantire un elevato accumulo di energia, occupando poco spazio e poche risorse.

In una filiera di produzione di potenza, il BESS si colloca a monte della sezione di trasmissione energetica, e si affianca a numerosi componenti per la gestione e per la distribuzione di corrente elettrica. In Figura 4 è mostrato l'asset di riferimento per la trasmissione di potenza.



Figura 4 - Componentistica di trasmissione di potenza

La struttura a monte della trasmissione si concretizza dall'unione di più componenti:

- BESS: il centro dell'accumulo di energia, costituito da un banco di batterie connesse tra loro in serie e in parallelo, e realizzato secondo diverse gerarchie e architetture;
- Battery Management System (BMS): un circuito elettronico volto a controllare i parametri di funzionamento delle celle (Temperatura, tensione e corrente), e realizzato per interrompere l'alimentazione qualora tali parametri escano dai valori nominali di funzionamento;
- Power Control System (PCS): costituito da inverter e rectifier, per convertire la natura della corrente in fase di carica e scarica della batteria;

- Energy Management System (EMS): ossia l'organo di rete che monitora e amministra la distribuzione di energia;
- Trasformatori: Inseriti realizzare connessioni da bassa ad alta tensione (e viceversa).

Un ulteriore vantaggio dell'utilizzo degli ESS, e in particola modo dei BESS, è quello di sfruttarli come *buffer* per la produzione di idrogeno verde. Infatti, inserendoli in un grid power-to-gas, è possibile ottenere energia in modo continuo per soddisfare le utenze elettriche, ma anche energia utile ad effettuare l'elettrolisi per la produzione di idrogeno e la sua distribuzione nelle future reti di distribuzione.



Figura 5 - Installazione di BESS in un parco solare

2.1 L'architettura dei BESS

Un sistema BESS è realizzato dall'unione di più celle disposte secondo un ordine gerarchico ben preciso. Infatti, l'impianto è tipicamente ospitato all'interno di un container, nel quale si dispone di sistemi di ventilazione HVACS, sistemi antincendio e cabinet. I cabinet sono la prima sottostruttura che ospita le batterie, qui raggruppare in racks.

I rack, tipicamente contenuti all'interno di cassetti, allocati nel cabinet, sono formati dall'unione di più moduli; a loro volta realizzati connettendo in serie o in parallelo diverse celle.



Figura 6 - Spaccato di un sistema BESS [3]

Technical Specification- System						
Application	Storage					
System Voltage and AH	768V 1000AH					
Rack Configuration						
Chemistry	LFP					
No. Racks Parallel in one System	10 (Can be customized)					
	Electrical Characteristics					
Energy	768KWH					
Nominal Voltage	768V					
Rated Capacity	1000AH					
Charging Voltage	876V					
End Voltage	672V					
Standard Charging Current*	200A					
Max. Continuous Charging Current*	500A					
Max. Continuous Discharge Current*	1000A					
	Operating Conditions and Environment					
	0°C – 55°C					
Temperature °C	0°C – 55°C					
	-20°C - 45°C					
Life Cycles (at 80% DOD)	2000Cycles					
	Mechanical Characteristics					
Weight	8.5ton					
Dimensions of Cabinet (L*W*H)	4mtr* 2.35mtr*2mtr					
Type of Material	Installed in 20 feet cont.					
Protection and Monitoring						
GBMS Monitoring	10,000 event records, including exception class, occurrence time, protective action					
Communication	RS 485, CAN 2.0, Ethernet 10/100M; With LCD touch Screen					

Figura 7 - Specifiche tecniche di un sistema BESS [3]

In Figura 7 è presentata la scheda tecnica di un impianto BESS di media taglia. È interessante evidenziare che l'energia trasmessa è dell'ordine di 770 kWh, e che il massimo output di corrente arriva a 1kA.

Tutti i parametri qui riportati sono i medesimi che il BMS deve monitorare, per garantire il corretto funzionamento del sistema, scongiurandone abusi e guasti.

È quindi possibile affermare che il BMS è il primo organo di controllo per la sicurezza del sistema; tuttavia, è opportuno parlare di una catena di sicurezza più complessa e articolata, in grado di intervenire per prevenire guasti e mitigare i danni.

2.1.1 La catena di sicurezza

Le batterie agli ioni di litio possono essere soggette a varie dinamiche di guasto, che le conducono a sviluppare incidenti più gravosi, come quello del thermal runaway, o fuga termica. In questo caso all'interno della cella si sviluppano reazioni a catena di carattere esotermico che rilasciano molto calore e sostanze tossiche.

Tra gli obiettivi di questo lavoro di tesi, c'è stato quello di realizzare una catena di sicurezza BESS che fosse in grado di intervenire coerentemente con quanto spiegato nel *3.5 Thermal Runaway* in riferimento alla Figura 33. Per realizzare questo studio impiantistico ci si è focalizzati sui diversi livelli gerarchici che costituiscono un BESS e ad ognuno di essi sono state assegnate una o più barriere di protezione.

Le catena di sicurezza è stata divisa in due classi distinte: una prima classe di barriere protettive che fa riferimento a una catena di sicurezza di tipo elettrico, mirata all'interruzione dell'alimentazione nel ramo interessato dall'abuso, e una di tipo antincendio, mirata per lo più a mitigare i danni che susseguono il thermal runaway. A queste due si affianca il dispositivo di venting, installato in ogni cella, ossia una valvola meccanica in grado di ridurre la pressione interna ed evitare danni in seguito allo swelling.

2.1.2 Barriere di tipo Elettrico

Come detto precedentemente le barriere di tipo elettrico mirano principalmente alla prevenzione dell'incidente, andando ad interrompere l'alimentazione dei componenti esposti ad abusi o soggetti a danni. In questa catena possiamo distinguere tre tipi di barriere:

- 1. *Fusibile*: il fusibile è installato a livello di ogni singolo modulo, ha il compito di intervenire in caso di sovracorrente per disalimentare il banco di celle e prevenire una sovralimentazione. Il suo azionamento non comporta grandi perdite di energie;
- 2. *Interruttore DC*: l'interruttore DC, a differenza del fusibile, è un tipo di barriera che causa un notevole calo di energia fornita in caso di attivazione. Infatti, il suo scopo è quello di disalimentare un intero

cabinet, in caso di sovracorrente. Questo comporta una perdita di potenza pari a circa il 5%-10% dell'intero BESS;

3. *Rilevatori Off-Gas*: Introdotti recentemente in mercato, per rilevare in modo rapido ed efficacie i prodotti gassosi che vengono rilasciati a seguito del venting della cella. L'attivazione del circuito di protezione avviene in seguito alla rilevazione dei droplet di elettrolita emessi grazie al venting, permettendo di limitare le conseguenze del runaway.

I rilevatori Off-Gas necessitano di un maggiore approfondimento tecnico; la necessità di inserire questo tipo di sensori è sorta in seguito alla realizzazione che il vero campanello d'allarme dell'incidente è costituito dal venting. Infatti, il venting costituisce il momento in cui la cella, in seguito ad un abuso, e quindi ad un aumento di temperatura e pressione interna, espelle i gas accumulati a causa dell'evaporazione dell'elettrolita.

Per rilevare questi gas si era inizialmente pensato di utilizzare dei dispositivi LeL, i quali tuttavia godono di una sensibilità troppo scarsa nella rilevazione dei primi off-gas espulsi. Infatti, seppure i dispositivi LeL in commercio abbiano buoni valori di soglia di rilevazione, questa soglia si raggiunge in un intervallo di tempo maggiore rispetto alla finestra temporale che intercorre tra venting e innesco del thermal runaway.

Per questa ragione, *Nexceris*, ha sperimentato e messo in commercio dei nuovi dispositivi, più performanti, il cui obiettivo non è quello di rilevare gli off-gas, bensì i droplet di elettrolita che sono espulsi in seguito al venting. Questi sensori, che prendono il pittoresco nome di *Li-Ion Tamer* risultano una scelta vincente per intervenire nei tempi necessari.

Il loro principio di attivazione si fonda infatti sulla capacità di misurare la velocità di accumulo dei gas nell'atmosfera, andando a rilevare i droplet di elettrolita trasportati dai vapori espulsi. [4]

Detector	Detection Range
Li-ion Tamer off-gas monitor	Single cell vent detection
ASD-1	0 - 35 % obscuration/m
ASD-2	0 - 35 % obscuration/m
H ₂ Gas Detector	0 - 1000 ppm H_2 in air
CO Gas Detector	0 - 300 ppm CO in air
CO ₂ Gas Detector	0 - 5000 ppm CO ₂ in air
CH₄ LEL Gas Detector	0 - 100%v of CH ₄ LEL (0 - 5%v CH ₄ in air)

Tabella 1 . Confronto tra i vari sensori di rilevazione di gas [4]



Figura 8 - Li-Ion Tamer by Nexceris



Figura 9 - Installazione dei Li-Ion Tamer in un container BESS

2.1.3 Barriere per prevenzione degli incendi e controllo delle emissioni tossiche

Le barriere di tipo antincendio sono volte principalmente alla mitigazione dei danni; infatti, il loro intervento avviene sempre a valle del thermal runaway e mira principalmente all'espulsione di gas tossici, alla soppressione dell'incendio e alla protezione da esplosione.

Questa catena di sicurezza è costituita da quattro elementi:

- 1. Ventilazione d'emergenza: Interviene a seguito della rilevazione di gas da parte dei dispositivi LEL. Mira all'eliminazione gas tossici dall'interno del container;
- 2. *Allagamento*: È un tipo di manovra di raffreddamento, ancora in fase di sperimentazione, volta ad intervenire in caso di thermal runaway, per dissipare rapidamente il calore generato. La sua attivazione avviene in seguito al segnale fornito da un controllore di temperatura;
- 3. *FFS*: Il Fire Fighting System offre un intervento per l'estinzione delle fiamme. Nei BESS si utilizzano estinguenti in schiuma o polvere. Questa scelta è ovviamente dovuta alla necessità di evitare la produzione di idrogeno;
- 4. *Protezione da esplosione*: ci si riferisce ad un distanziamento fra i container, che sia in grado di prevenire urti con materiali espulsi. Per prevenire questo scenario è anche consigliabile utilizzare barriere protettive o blast walls.

In questo contesto l'allagamento è la manovra più innovativa. Data la difficile interruzione del thermal runaway, è possibile intervenire per dissipare il calore in modo rapido ed efficacie, andando ad allagare l'intero cabinet nel quale è stato rilevato un aumento di temperatura anomalo.



Le barriere sono divise in catena di sicurezza *Elettrica* e catena di sicurezza *Anti-Incendio*. Ogni elemento è Indipendente.



2.2 Eventi incidentali nei BESS

L'analisi storica è di fondamentale importanza per capire ed evidenziare qual è stata la sequenza incidentale che ha portato al verificarsi dell'incidente e capire come irrobustire le barriere di protezione e la catena di sicurezza.

Per quanto riguarda i BESS, data la loro recente comparsa in mercato, non sono ancora disponibili molte informazioni al riguardo. Tuttavia, ci sono tre incidenti degni di essere menzionati, per poter capire meglio quali sono gli eventi iniziatori e come si sviluppa l'incidente.

2.2.1 L'incidente in Corea del Sud

Nell'Agosto del 2017 la Corea del Sud ha annunciato la fine delle investigazioni sugli incidenti che hanno interessato 23 dei loro sistemi di stoccaggio energetico. Le perdite derivate da questi incendi sono equivalse a 32 milioni di dollari e in seguito allo stop imposto dal governo sono state interrotte 522 unità di stoccaggio. [5]



Figura 11 - Incidente in Corea del Sud

Dalle indagini svolte per questo incidente sono state indicate quattro possibili cause:

- 1. Il fusibile non ha correttamente interrotto la sovracorrente, causando un abuso elettrico delle celle e innescando il thermal runaway;
- 2. Ambiente operativo non adeguato. Infatti, 18 delle 23 installazioni in cui si sono verificati incendi si trovavano in zone costiere o montane, erano perciò soggette ad elevati sbalzi termici, alta umidità ed esposizione a grandi quantità di polveri;
- 3. Ipotesi di cablaggio errato o danni di fabbrica delle batterie (difetti interni);
- 4. Integrazione dei componenti poco performante, problemi relativi al BMS.

2.2.2 L'incidente del Victorian Big Battery

Il Victorian Big Battery è il più grande impianto BESS in Australia, con una capacità che arriva fino a 450 MWh. Nel luglio del 2021 l'impianto ha subito un incendio, in seguito a dei test di sicurezza.

Infatti, il 30 luglio, verso le 23, i notiziari locali informavano che almeno uno dei numerosi BESS era in fiamme. Apparentemente, dalle ricostruzioni successive già dalle 22 di sera erano comparsi segni di fumo, e all'arrivo dei vigili del fuoco (22: 30)

si era provato a sopprimere le fiamme con getti d'acqua, che si erano però già propagate al container adiacente. Lo spegnimento delle fiamme è proseguito sino alle ore 16 del giorno successivo, per dichiarare un rientro alle temperature stabilite solamente alle ore 13 del 1° agosto. Il sito venne considerato completamente sotto controllo alle ore 15 del 2 agosto. [6]

L'incidente non riportò alcun ferito, tuttavia comportò la perdita di due BESS. Dalle ricostruzioni successive, sembrerebbe che a causa di una fuoriuscita di liquido refrigerante si sia innescato un cortocircuito.

In seguito all'incidente sono state prese molte misure preventive, tra cui:

- un check delle funzionalità e della pressione della linea di raffreddamento prima dell'avvio del sistema;
- ispezione fisica per controllare la presenza di perdite;
- modificazione del sistema SCADA per la mappatura oraria dello stato dei componenti.



Figura 12 - Sequenza degli eventi incidentali al Victorian Big Battery [6]



Figura 13 - Incidente del Victorian Big Battery

2.2.3 L'incidente McMicken

L'incidente McMicken, in Arizona, è l'esempio migliore per caratterizzare l'evoluzione della sequenza incidentale che avviene in seguito ad un thermal runaway.

Circa alle 16:54 del 19 Aprile 2019 una cella nel secondo Modulo 2 del Rack15 ha sperimentato un calo di tensione (da 4.06 V a 3.82 V) durante la fase di carica. Poco tempo dopo la cella è entrata in regime di fuga termica, generando off-gas e fumi. Subito dopo il calore si è propagato alle altre celle nel Modulo 2 e da lì in poi si è ulteriormente propagato a tutti gli altri moduli nel Rack15. La presenza degli off-gas ha favorito un'atmosfera infiammabile e la generazione di fiamme. Il fuoco è stato soppresso circa 3 ore dopo il calo di tensione iniziale, e la porta del container è stata aperta. Circa 2 minuti dopo l'apertura della porta c'è stata un'esplosione che ha scagliato detriti sulla recinzione circostante, ferito un vigile del fuoco e danneggiato il sistema HVAC. [7]

16:54:30	Battery voltage drop of 0.24 V in rack 15, module 2, battery 7 (4.06 to 3.82 V)
16:54:38	Total voltage drop of 3.8 V in rack 15 (799.9 to 796.1 V); BMS loses module level data
16:54:40	Temperature readings begin to increase in the rear of rack 15
16:55:20	BESS smoke alarms 1 and 2 activate and the fire protection system triggers several circuit breakers to open (BMS DC breakers, inverter AC contactors, main AC breaker)
16:55:45	Ground fault detected
16:55:50	Fire suppression system discharges Novec 1230 suppression agent (30 second delay from alarm time, as per its design)
16:57	APS contacts Fluence to verify the fire suppression system discharged
17:07	Fluence advises APS that its Field Service Engineer is en route to the site for visual confirmation of potential fire
17:12	APS dispatches a Troubleman to the site
17:40	Fluence field service engineer calls 911 to report suspected fire
17:44	APS notifies 911
	End of data collection and cessation of remote communications (end of battery backup power for main servers and communications equipment)
17:48	Fire department arrival time
20:02	Front door of container opened by emergency responders
20:04	Explosion occurs

 Tabella 2 - Evoluzione temporale dell'incidente [7]



Per questo incidente sono stati evidenziati cinque fattori principali:

- <u>Difetto interno della cella</u>: durante l'investigazione sono stati prelevati dei campioni di celle integre dal medesimo BESS e da un altro sito che ne usava della medesima provenienza. Dall'analisi di questi campioni random è emerso che una buona parte presentava depositi di litio metallico e la presenza di dendriti, non si è quindi esclusa la possibilità che la cella del modulo 2 del Rack15 fosse danneggiata a causa di difetti interni;
- 2. <u>Il sistema antincendio non è stato in grado di intervenire propriamente</u>: infatti il Novec 1230 non è risultato sufficiente ad interrompere il thermal runaway, in quanto non è bastato per dissipare il calore generato dalla propagazione su

tutto il Rack15. Inoltra la stessa agenzia produttrice aveva annunciato seri dubbi sulla sua efficacia in caso di fuga termica, già nel 2017.

- 3. <u>Assenza di barriere termiche tra le celle ha facilitato la propagazione</u>: sebbene non ci fossero barriere termiche tra le celle o tra i moduli, la barriera termica installata sul rack ha prevenuto la propagazione ai rack adiacenti (Rack13 e Rack17), e ad ogni modo, dall'analisi della carcassa è possibile notare come il thermal runaway si sia propagato per via di trasmissione di calore piuttosto che per mezzo di una fiamma;
- 4. <u>Concentrazione di gas infiammabili senza la presenza di una ventilazione adeguata</u>: infatti il sistema antincendio Novac1230 è progettato per intervenire solo spegnendo il sistema di ventilazione, per evitare la dispersione dei gas di raffreddamento. Tuttavia, in questo caso, come detto prima, non è stato in grado di arrestare la propagazione del thermal runaway e perciò si è verificata una sovraproduzione di gas infiammabili;
- 5. <u>Il corpo di intervento non disponeva di una procedura per l'estinzione, la ventilazione e l'accesso nel container</u>.

Da questa lista si evince che le barriere protettive considerate nella sezione precedente sono opportunamente mirate ad evitare alcuni di questi eventi. In particolar modo, la manovra di allagamento risulterebbe essere molto più vantaggiosa dell'intervento di un sistema antincendio con estinguente non idoneo ad interrompere la propagazione del thermal runaway. Un ulteriore aspetto interessante di questo incidente riguarda la finestra di tempo intercorsa tra il failure della cella (avvenuto alle 16:54:30) e il thermal runaway (16:54:40).



Figura 14 - Carcassa del Rack15 [7]



Figura 15 - Danni subiti dal container [7]

3. Accumulatori a ioni di Litio

Tra i sistemi di accumulo energetico (ESS) le tecnologie che si stanno maggiormente affermando sono quelle elettrochimiche; il mercato energetico si sta evolvendo in particolar modo introno alle tecnologie al litio.

Infatti, le proprietà elettrochimiche del litio ne hanno favorito lo sviluppo e l'adattamento per essere utilizzato come elemento fondamentale per la realizzazione di pile, accumulatori o supercondensatori, dispositivi utili per arricchire lo smart grid, abbattere le emissioni di CO_2 e affiancare i sistemi energetici da fonti rinnovabili.

Il litio, metallo alcalino con numero atomico Z = 3, è un elemento altamente riducente e reattivo che non si trova puro in natura. In soluzione acquosa mostra un potenziale standard di riferimento $E_{\frac{Li^{+}}{Li^{0}}}^{0} = -3,04 V.$

Posto in soluzione acquosa reagisce producendo idrogeno, secondo la reazione qui di seguito:

$$2Li_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2LiOH_{(aq)} + H_{2(g)} + calore$$

(3. 1)

Altre reazioni interessanti sono quelle che coinvolgono l'ossigeno e l'idrogeno:

$$\begin{split} 4Li_{(s)} + O_{2_{(g)}} &\rightarrow 2Li_2O_2 + piccole \ quantit`a \ di \ 2Li_2O_2 \end{split} \eqno(3. 2) \\ Li_{(s)} + H_{2_{(g)}} &\rightarrow 2LiH \end{split}$$

(3. 3)

Il Litio metallico viene utilizzato sia per la realizzazione di pile primarie che secondarie, laddove invece negli accumulatori si utilizzano gli ioni di litio.

In Figura 16 è visibile uno schema delle varie tecnologie al litio, con una distinzione fra batterie primarie e secondarie, che riguarda la possibilità di ricaricare il dispositivo:

• *Pile o batterie primarie,* sono dispositivi costituiti da una o più celle monouso che contengono un anodo di litio metallico;

• Accumulatori o batterie secondarie, sono dispositivi costituiti da una o più celle ricaricabili, contenenti un anodo costituito da un ossido metallico litiato e un catodo (generalmente grafite).



Figura 16 - Tecnologie di accumulo basate sul Litio [8]

Nelle batterie primarie la struttura è realizzata con litio metallico $Li^{(0)}$ all'anodo, che durante la reazione ossida in $Li^{(+1)}$; mentre il catodo è realizzato con materiali cristallografici con delle vacanze, in grado di accogliere gli ioni di litio il più comune è MnO_2 . L'elettrolita è costituito da un sale di litio disciolto in un solvente organico.

La durata di carica nelle pile al litio è strettamente collegata alla quantità di energia erogata e alla materia utilizzata; invece, in una batteria secondaria le prestazioni variano nel tempo, ed è quindi necessario considerare i parametri di invecchiamento e tempo di vita.

L'invecchiamento si manifesta come una diminuzione della capacità e un aumento della resistenza interna della batteria, e risulta più consistente quando la batteria è utilizzata in condizioni non nominali. È inoltre opportuno evidenziare che le batterie secondarie sono soggette ad invecchiamento anche quando non sono utilizzate, questo tipo di deteriorazione prende il nome di *invecchiamento calendarizzato*, e dipende fortemente dallo stato di carica medio e dalla temperatura esterna.

3.1 Tecnologia agli ioni di Litio

Le tecnologie agli ioni di litio sono state sviluppate con l'obiettivo di superare gli ostacoli posti dall'elevata reattività del litio metallico, presente nelle altre configurazioni. Infatti, come mostrato nell'*equazione (3. 1)* si evidenzia la notevole influenza che l'umidità ha su questo metallo alcalino, che in presenza di acqua reagisce producendo idrogeno.

Il principio di funzionamento delle celle a ioni di litio è quello dell'*intercalazione* (e *de-intercalazione*) dello ione all'interno dei materiali che costituiscono i due elettrodi. Questo processo è generalmente reversibile e consente di far diffondere degli ioni all'interno di una struttura ospite, senza andarne a modificare la struttura cristallina e la natura chimica.

In questa tecnologia, gli ioni di litio sono intercalati al catodo durante la scarica (come mostrato in Figura 17), per poi essere fatti migrare all'anodo durante la fase di carica.



Figura 17 - Batteria a ioni di Litio in fase di scarica [8]

Una cella a ioni di litio è tipicamente costituita da differenti componenti:

• *Anodo*: elettrodo negativo che in fase di scarica eroga elettroni; è generalmente costituito da grafite contenuta in un collettore realizzato con un metallo conducente, come il rame;

- Catodo: elettrodo positivo che in fase di scarica accetta elettroni; è generalmente realizzato con un metallo litiato (e.g. LiCoO₂) depositato su un collettore di alluminio;
- Separatore: frapposto tra anodo e catodo, è realizzato con un materiale polimerico. Il suo ruolo è quello di interrompere il flusso diretto di elettroni, prevendo così un cortocircuito, e facilitare la corrente ionica grazie alla sua struttura porosa. Esistono separatori provvisti di un meccanismo di *shut-down* in grado di chiudere la struttura porosa e interrompere la corrente ionica, laddove fosse presente un elevato aumento di temperatura interna alla cella.
- *Elettrolita:* come nelle batterie primarie, esso è costituito da un sale di litio dissolto in un solvente organico, e permette il trasferimento di ioni di litio tra anodo e catodo.

A contatto con elettroliti liquidi o polimerici, il litio risulta essere termodinamicamente instabile nei confronti di solventi e sali, per questa ragione per mezzo di un fenomeno di passivizzazione si genera un sottile film protettivo che ne rallenta la corrosione. Questo sottile strato, che si genera istantaneamente durante il contatto tra i litio e la soluzione, consiste nei prodotti derivati dalla reazione di riduzione nell'elettrolita [9].

Questo strato agisce come un'interfase tra il metallo e la soluzione, e poiché si comporta come un elettrolita dall'elevata resistività, è denominato SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). Questo elemento è di fondamentale importanza non solo perché determina la sicurezza delle celle a litio, ma anche perché ne stabilisce anche la capacità e il ciclo di vita. Inoltre, il SEI deve essere altamente conducibile per la corrente ionica, per andare a ridurre ogni forma di sovratensione.

Si può quindi affermare che la degradazione del SEI, per mezzo di fenomeni di invecchiamento, abuso termico o strutturale (formazione di dendriti), costituisce la ragione alla base di molti degli incidenti e dei problemi di sicurezza delle celle agli ioni di litio.



Figura 18 - Meccanismo di formazione del SEI [8]

Oltre al SEI, un altro componente che svolge un importante ruolo in materia di sicurezza è il separatore. Il separatore è un isolante elettrico posto tra i due elettrodi e realizzato in materiale polimerico. Ha due principali ruoli, quello di evitare un cortocircuito tra anodo e catodo e quello di fornire un percorso per la corrente ionica, fenomeno che si verifica grazie alla presenza di pori nella struttura. Questo importante ruolo di sicurezza è da ricondursi proprio a questa struttura porosa, in quanto, a temperature elevate e al di fuori del campo di operatività, il materiale polimerico tende a fondere e la struttura si trasforma da porosa a continua. Questa mutazione va quindi ad inibire lo spostamento degli ioni, interrompendo la corrente ionica, in un fenomeno di *shut-down*, prevenendo quindi il thermal runaway.

Tuttavia, è necessario specificare che una volta che lo *shut-down* si verifica, non è più possibile scaricare l'anodo, se carico, e questo facilita, in caso di presenza di umidità, un rapido innesco di fiamma.

3.2 Supercondensatori al Litio

I supercondensatori sono particolari sistemi di accumulo energetico che godono di un elevata densità di energia, rispetto ai condensatori comuni. In Figura 19 è visibile un confronto fra le varie tecnologie di accumulo energetico, ed è evidente come i supercondensatori siano una perfetta via di mezzo tra i condensatori comuni e le batterie, disponendo di una maggiore densità di energia rispetto ai primi, e di una migliore densità di potenza rispetto alle seconde.



Figura 19 - Confronto tra varie tecnologie di accumulo energetico [8]

Questi dispositivi godono inoltre dei seguenti vantaggi: ricarica veloce; lunga vita utile in termini di cicli di carica e scarica, maggiore degli accumulatori al litio dovuta alla maggiore stabilità chimico-fisica dei loro elettrodi durante i cicli di carica/scarica.

Il punto di forza di questa tecnologia risiede nell'elevata superficie di scambio di cui godono gli elettrodi, infatti, essendo costituiti con materiali altamente porosi (tipicamente carbonio), la capacità del condensatore tende ad aumentare notevolmente. In questo caso quindi, l'accumulo di carica segue un processo molto più semplice rispetto a quello di intercalazione e de-intercalazione degli ioni di litio all'interno di un reticolo cristallino.



Figura 20 - Schematizzazione dell'accumulo di carica in un supercondensatore [8]

Sul mercato esistono anche dei supercondensatori ibridi che uniscono le caratteristiche dei supercondensatori elettrochimici e degli accumulatori a ioni-Litio. In questi condensatori gli elettrodi sono uno di natura elettrostatica e uno di natura elettrochimica, ottenendo quindi dispositivi con maggiore densità di energia rispetto ai supercondensatori, ma senza tendenza ad auto scaricarsi, e con maggiore durata rispetto agli accumulatori.



Figura 21 - Supercondensatore ibrido [8]

In Figura 21 è riportata la struttura di questi sistemi di accumulo energetico, in cui l'elettrodo positivo è costituito da un carbone attivo, mentre l'elettrodo negativo da un materiale di carbonio drogato con ioni di litio, un elettrolita liquido e un separatore che previene il contatto tra gli elettrodi.

In queste strutture gli ioni di litio sono semplicemente assorbiti e desorbiti dalla superficie porosa dell'elettrodo negativo, con un conseguente ciclo di carica e scarica maggiore.

In questa nuova configurazione il drogaggio dell'elettrodo negativo consente di ottenere vari vantaggi, come quello di un abbassamento del potenziale elettrodico (a valori di circa 3.8 V) e a stabilizzare notevolmente il potenziale elettrodico, rendendo diminuendo l'auto-scarica del dispositivo. Tuttavia, potrebbe influenzare il SEI, e quindi rendere l'elettrodo meno stabile dal punto di vista chimico-fisico.

Infine, un ulteriore vantaggio di questo dispositivo è l'assenza di ossigeno nei materiali elettrodici, anche se continua comunque ad essere presente all'interno

dell'elettrolita. Questa mancanza si traduce in una minore tendenza al thermal runaway, seppure, data la maggiore densità di potenza rispetto alle celle a ioni di litio, t8ci si può aspettare una maggiore temperatura interna in fase di scarica.

3.3 Organizzazione e architettura dei sistemi di accumulo energetico

Per analizzare al meglio l'intero sistema di un accumulatore a ioni di litio, e comprenderne al meglio le eventuali problematiche, è necessario procedere partendo dal ciclo di vita della batteria stessa.

È possibile suddividere la vita di una batteria in 10 step [10]:

- 1. Produzione della cella e primo ciclo di carica (finalizzato alla creazione del SEI), presso lo stabilimento di produzione;
- 2. Trasporto, il produttore invia le celle ad un assemblatore;
- 3. Assemblaggio delle celle in sistemi più complessi, come pacchi o moduli, nei quali è installato anche il BMS (*Battery Management System*), si passa inoltre ad effettuare test specifici;
- 4. Spedizione dei nuovi sistemi ai produttori industriali;
- 5. I produttori industriali installano le batterie e effettuano test specifici;
- 6. Trasposto dei prodotti finali ad un centro di distribuzione;
- 7. Il centro di distribuzione vende (e trasporta) il dispositivo al cliente;
- 8. Il cliente usa il dispositivo con la batteria, oppure lo cede nuovamente con una nuova fase di trasporto, oppure ne chiede il reso o la manutenzione;
- 9. Trasporto in un centro di raccolta dei rifiuti, specializzato, al termine della vita del dispositivo o della batteria;
- 10.Il dispositivo è trasportato in un centro nel quale la batteria viene recuperata, e può essere inviata in un centro di smaltimento per rifiuti solidi oppure essere riciclata.

È quindi evidente come la qualità dei materiali grezzi, il loro assemblaggio, il trasporto e lo stoccaggio siano tutte tappe fondamentali per assicurare l'affidabilità e la sicurezza delle celle. Nelle Figura 22, Figura 23 e Figura 24 sono riportate delle schematizzazioni sul ciclo di vita della cella, la realizzazione degli elettrodi e la schematizzazione dell'assemblaggio di una cella cilindrica o prismatica.

È anche opportuno evidenziare che durante la fase di creazione della cella, c'è sempre una prima fase di carica e scarica, mirata alla creazione e alla formazione di un primo strato di SEI.



Figura 22 - Ciclo di vita di una batteria a ioni di litio [10]



Figura 23 - Produzione degli elettrodi di una cella [10]



Figura 24 - Assemblaggio di una cella cilindrica o prismatica [10]

Come riferito al punto 3 della lista precedente, l'assemblaggio svolge un ruolo chiave all'interno della vita della batteria; infatti, questo è utile per creare architetture più complesse, come quelle a modulo o a pacco, che siano in grado di avere una maggiore capacità e permettere un controllo migliore di tensione e corrente.

Un modulo di celle prevede varie celle collegate tra loro in parallelo per incrementare la capacità del sistema, nel quale ogni polo positivo di cella è collegato ad un terminale con la stessa polarità, così come ogni polo negativo è collegato ad un terminale negativo, per mezzo di saldature. Similmente, un pacco di batterie viene realizzato connettendo in serie più sotto moduli, per aumentare la tensione complessiva del sistema. Per motivi di sicurezza, al momento le celle raggiungono al massimo i 100 Ah.

Un sistema di accumulo stazionario può contenere anche 100.000 celle, disposte in moduli la cui tensione raggiunge al massimo i 60 V, collegati tra loro in serie o parallelo e realizzando delle stringhe che, in caso di manutenzione ordinaria o straordinaria, possono essere escluse momentaneamente senza avere perdite importanti di capacità. Le stringhe hanno energie che vanno da 0,5 a 100 MWh. [10]



Figura 25 - Schematizzazione dei possibili assemblaggi di batteria [7]

Tutte le batterie, o più in generale i dispositivi di accumulo energetico elettrochimico, sono progettate per operare all'interno di un intervallo ben definito di valori di temperatura T e tensione V. Questo campo definisce le condizioni di normale funzionamento della cella ed è determinato dalla specifica natura dei reagenti chimici che la compongono.

3.4 Dinamiche di guasto

Con il termine dinamica di guasto ci si riferisce alla sequenza di eventi che intercorre tra un l'innesco iniziale (*Initiating Event*) e la catena di eventi pericolosi e danni che ne conseguono.

Ogni condizione di abuso, ossia condizione di operatività al di fuori della finestra dei valori nominali di temperatura e tensione, conduce a guasti differenti, che si concludono con il *Thermal Runaway*.

Per quanto riguarda le batterie a ioni-Litio, si possono catalogare quattro diverse classi di categorie di rischio:

- A. **Rischio Termico**: le batterie hanno un'elevata densità di energia, se questa energia viene rilasciata in modo non controllato ne consegue un notevole incremento di temperatura. Inoltre, la conversione dell'energia elettrica in calore, può innescare ulteriori reazioni esotermiche. Altre delle cause che concorrono ad incrementare la temperatura, sono la sovraccarica, l'inversione di polarità o una sorgente esterna di calore.
- B. **Rischio Chimico**: questo rischio si manifesta qualora, l'elettrolita organico liquido fuoriesca dalla cella, per mezzo di eventuali crepe, dando luogo ad

incendi dovuti alla sua infiammabilità a contatto con l'aria. Il sale di litio, disperso nella soluzione, può anche reagire con l'umidità presente nell'aria e produrre sostanze tossiche e corrosive con *HF* in grado di danneggiare gli altri componenti della cella. Si può anche verificare una condizione di evaporazione del solvente, con espulsione di gas e aumento di pressione (*venting*).

- C. **Rischio elettrico**: generalmente questo rischio si manifesta nei sistemi che operano al di sopra dei 60 *V*.
- D. **Rischi connessi al rilascio di energia cinetica**: parte dell'energia prodotta in un Thermal Runaway è connessa tanto alla formazione di composti chimici a basso peso molecolare, quanto a un grande rilascio di calore. Queste dinamiche possono condurre ad un'esplosione con proiezione di frammenti e onde d'urto.



Figura 26 - Schematizzazione dei rischi che insorgono dalle dinamiche di guasto [10]

Risulta quindi necessario individuare le cause di guasto che possono presentarsi all'interno di una cella, ed innescare la catena di eventi incidentali che conduce inevitabilmente al Thermal Runaway.

In Figura 27 sono infatti visibili tutte le criticità che conducono ad una dinamica di guasto in un sistema di accumulo a ioni di litio, a valle delle quali, si genera calore all'interno della cella, che se non riesce a dissiparlo va incontro all'incidente.
Ogni tipo di deviazione dalle normali condizioni operative può avvenire in qualsiasi momento della vita della cella ed essere causa di difetti nel sistema di controllo (BMS), abusi di varia natura (meccanici, termici o elettrici), oppure utilizzo in condizioni differenti da quelle indicate, come l'utilizzo di un alimentatore differente, o il contatto con l'acqua salata.

In quest'ottica si colloca il thermal runaway, durante il quale si verificano reazioni esotermiche ed auto catalitiche, che oltre ad un notevole incremento della temperatura interna della cella, comportano l'espulsione di gas infiammabili ed esplosivi come ($CO, CO_2, CH_4, H_2, ...$), oppure di gas tossici come HF.

Più in generale, prima di raggiungere la condizione di thermal runaway, possono verificarsi le seguenti dinamiche:

- *Swelling*, ossia un rigonfiamento della cella, spesso dovuto ad un incremento del volume interno dato dalla produzione di gas;
- Perdita della sigillatura, con conseguente fuoriuscita di sostanze chimiche;
- *Venting*, con emissione dei solventi e dei loro prodotti di decomposizione, con o senza incendio;
- Incendio.



Figura 27 - Campo di operabilità di una cella a ioni di Litio, e possibili scenari accidentali al di fuori da essa. [10]

3.4.1 Abuso Termico

L'abuso termico è un rischio che si verifica sia in casi di surriscaldamento della cella; quindi, quando la temperatura di operazione è maggiore di T_{max} , ma anche nei casi in cui la cella si trova ad operare a temperature minori rispetto quelle idonee.

Analizzando questo comportamento a livello chimico, si può fare riferimento all'equazione Arrhenius per capire come si evolve la cinetica di reazione; infatti:

$$k = k_o e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$$

(3. 4)

dove:

- *k* è la costante di velocità;
- k_o è un fattore costante per variazioni di temperatura non troppo elevate;
- ΔE_a è l'energia di attivazione, anch'essa costante per variazioni di temperatura non troppo elevate;
- *R* è la costante dei gas;
- *T* è la temperatura assoluta.

L'equazione mostra chiaramente che all'aumentare della temperatura aumenta la velocità di reazione; perciò, è possibile parlare di abuso termico riferendosi a due differenti condizioni, una prima condizione di *sotto-raffreddamento* ($T < T_{min}$), causata da un'esposizione della cella a basse temperature; e una seconda condizione, di *surriscaldamento* ($T > T_{max}$), che può essere innescata da vari fattori:

- i. Esposizione a fonti esterne di calore;
- ii. Esposizione a fiamma;
- iii. Guasto del BMS;
- iv. Guasto del sistema di raffreddamento;
- v. Abuso termico;
- vi. Abuso Elettrico.

Nel primo caso, quello di <u>esposizione della cella a basse temperature</u>, si ha una diminuzione delle reazioni che avvengono all'interno della cella, in accordo con (3. 4). Questa diminuzione si traduce in una minore densità di corrente, e quindi di capacità della cella. Inoltre, a risentirne è anche il precesso di intercalazione degli ioni di litio all'interno del reticolo cristallino dei materiali, in quanto le basse temperature causano una riduzione di elasticità. Da qui segue una diminuzione del potenziale

elettrodico e con la deposizione di litio metallico all'anodo, che a lungo andare causa la formazione delle dendriti, con *perdita di capacità*, *perforazione del SEI* e *cortocircuito interno*.

Un'<u>esposizione della cella a fonti di calore esterne o a fiamme</u> promuove reazioni più veloci, e quindi una maggiore produzione di potenza elettrica, ossia una maggiore intensità di corrente. Tuttavia, questo incremento si traduce in un ulteriore incremento di calore dovuto alle dissipazioni, per effetto Joule, che si risentono a causa della resistenza interna della cella. L'ulteriore aumento di temperatura accelera il processo di *thermal runaway* o promuove il *venting*.

In questi casi per **mitigare le conseguenze della sovratemperatura** è necessario progettare i moduli o i pacchi di celle in modo tale che il calore non sia facilmente trasmettibile a celle adiacenti, e installare nel sistema dispositivi di sicurezza in grado di monitorare la temperatura e agire di conseguenza, come il BMS.

Considerando la catena di sicurezza di cui si è discusso nel precedente capitolo, il caso di un aumento di temperatura è studiato il più delle volte come una conseguenza da mitigare; perciò, è opportuno intervenire con sistemi protettivi quali la ventilazione HVAC o manovre innovative come quella dell'allagamento. Lo scopo è ovviamente quello di dissipare il calore prodotto in modo efficacie interrompendo la propagazione del thermal runaway.

3.4.2 Abuso Elettrico

L'abuso elettrico è il rischio che si verifica quando la cella si trova a dover operare in situazioni nelle quali la tensione è diversa da quella nominale. In questo scenario le cause principali sono da ricondursi a tre differenti fattori, descritti di seguito.

Tra gli initiating events che riguardano l'abuso elettrico si trova la condizione di <u>overcharge</u>, una condizione in cui la batteria si trova, per un dato intervallo di tempo, ad uno stato di carica *SOC* superiore al 100%, il che implica un valore di tensione maggiore rispetto a quello di funzionamento nominale. Questa condizione di guasto è considerata una delle più severe in assoluto, in quanto una migrazione massiccia di ioni di litio, dal catodo all'anodo, comporta una *decomposizione spontanea del materiale catodico*. Infatti, nel caso in cui il catodo fosse realizzato con ossidi di metalli di transizione, in presenza di una diminuzione di litio intercalato, genera un cambiamento strutturale del materiale catodico, dal quale consegue, a causa della reazione esotermica, una liberazione di ossigeno. In generale la condizione di overcharge procede per tre fasi:

- La tensione è maggiore della tensione massima operativa: questa condizione innesca l'elettrolisi dell'elettrolita, accompagnata da produzione di gas; inoltre, si verifica la delitiazione del catodo, che inizia il suo processo di decomposizione, contribuendo al processo di produzione di gas aggiuntivi;
- La concentrazione di litio ha raggiunto livelli così bassi da favorire un aumento della resistenza interna della cella, e quindi un ulteriore aumento di tensione. Inoltre, il litio metallico depositatosi all'anodo si raccoglie sotto forma di dendriti, andando a facilitare l'insorgere del thermal runaway;
- iii. La continua sovraccarica accelera il processo di decomposizione del catodo, rilasciando calore e ossigeno. Il primo innesca altre reazioni fino al thermal runaway; il secondo si rende disponibile per la combustione interna di materiali infiammabili.

Un ulteriore parametro da considerare in caso di incremento della tensione è un'alta velocità di carica (*C-rate*). Infatti, in caso di celle particolarmente vecchie, ossia nelle quali la resistenza interna risulta essere maggiore, è più facile che si realizzi una condizione di <u>overcharge</u>.

Le **strategie di mitigazione** sono basate su un rigido controllo dello stato di carica per mezzo del BMS, un dispositivo di venting per espellere i gas accumulati e il separatore con effetto *shutdown*.



Figura 28 - Comportamento di una cella a ioni di litio in caso di Overcharge [10]

Un'altra condizione che si verifica nei casi in cui la tensione sia superiore a quella massima è la condizione di *overvoltage*, raggiungibile in caso di malfunzionamento di BMS o di ricariche effettuate con dispositivi non idonei.

In questi casi si procede con protezioni di tipo preventivo, ossia mirate ad intervenire non appena si manifesta il guasto, per prevenire l'insorgere di incidenti più gravi. Tra queste barriere si possono individuare i fusibili e gli interruttori, che agiscono sulle strutture gerarchiche di moduli e cabinet rispettivamente. In particolar modo è utile anche l'intervento del rilevatore off-gas che disalimentano l'intero cabinet in presenza di prodotti gassosi di reazione.

La conseguenza maggiore in questo caso è un *incremento della corrente interna alla cella*. Questo fenomeno implica:

- i. *Lithium plating*: l'aumento di corrente non consente la corretta intercalazione del litio nella struttura anodica, e far sì che si generino accumuli di litio metallico, sotto forma di dendriti, che potrebbero innescare un *cortocircuito interno*;
- ii. *Perdita di stabilità del materiale catodico*: il materiale catodico si decompone favorendo la produzione di CO_2 , e contribuendo ad un *aumento di pressione interna*;
- iii. *Surriscaldamento*: l'aumento di corrente fa sì che vi sia un incremento di calore dovuto all'effetto Joule, conducendo quindi a reazioni non desiderate tipiche dell'abuso termico.

Ancora una volta, il BMS, si configura come dispositivo utile alla **mitigazione**.

Si può quindi affermare che anche il caso di <u>overcurrent</u> sia uno dei primi eventi di rischio ad innescare determinati eventi accidentali. Infatti, come detto nel caso dell'overvoltage, un incremento di corrente non desiderato implica un *surriscaldamento* della cella, e con esso tutte le conseguenze che si avrebbero in caso di abuso termico.

Un'ulteriore condizione alla quale è necessario prestare particolare attenzione, è quella del funzionamento a tensioni minori rispetto a quella nominale. Questo fenomeno si verifica in caso di *undervoltage* e *overdischarge* [10].

Infatti, un carico esterno elevato, o condizioni in cui la resistenza interna di una o più celle (connesse in serie) incrementi, possono portare ad un'*inversione di polarità*, ossia il terminale positivo risulterà essere più negativo del negativo. I problemi maggiori, relativi all'*undervoltage*, sono quelli che si riscontrano agli elettrodi. Infatti,

sia catodo che anodo, risentono notevolmente l'esposizione prolungata ad una tensione inferiore ai 2 V. In questa condizione il catodo va incontro a *decomposizione*, ossia a un processo nel quale la struttura dell'elettrodo si degrada e produce ossigeno. Nel caso invece dell'anodo, il problema è costituito dal collettore di corrente, tipicamente realizzato in rame. Proprio il rame, in condizioni di tensione a 2V tende a sciogliersi nell'elettrolita *incrementando la velocità di scarica*. Tuttavia, riportando la tensione a valori nominali il rame precipita e dà vita a dendriti che potrebbero causare il *cortocircuito interno* [10].

Invece, la condizione di <u>overdischarge</u>, ossia quella in cui la batteria si trova per un grande intervallo di tempo in uno stato di carica inferiore al valore minimo nominale. Questa condizione insorge nei casi in cui ci sia un'auto scarica durante uno stoccaggio prolungato oppure in caso di dispersione di corrente. In questa condizione si rischiano la *dissoluzione del SEI (con dispersione di gas)* e *l'invecchiamento precoce*.

La dinamica di guasto più comune nelle batterie è il *cortocircuito*. Questo si può manifestare per cause interne od esterne. Generalmente, in caso di corto circuito si genera una corrente, detta appunto cortocircuitale, che per effetto Joule produce calore. In questi casi, la quantità di energia che viene rilasciata dal dispositivo, per effetto della corrente, è proporzionalmente determinata dallo stato di carica della cella. Uno dei fenomeni che generano cortocircuito esterno, è l'immersione in acqua della cella, questo fenomeno fornisce inoltre la presenza di un ambiente umido, è perciò gli elettrodi reagiranno producendo idrogeno, favorendo così una possibile esplosione.

Il cortocircuito interno è invece tipicamente dovuto ad un difetto di fabbricazione, sebbene il suo indice di frequenza sia pari a 10^{-7} difetti per componente [10], esso costituisce un grave rischio in quanto è difficile, se non addirittura impossibile da mitigare. Esistono quattro diversi scenari di cortocircuito interno, riportati nella Figura 29.

Altre delle cause che possono condurre a cortocircuito interno, sono difetti di produzione, dati da un incorretto assemblaggio o da impurezze nel materiale di partenza.

Infine, il fenomeno che causa maggiormente cortocircuiti, è la formazione delle dendriti. Come descritto in precedenza, le condizioni che comportano la deposizione di litio sono quelle di *overcurrent* (tipicamente favorita da una carica ad elevato c-

rate) e l'*undertemperature*. La tendenza alla formazione di dendriti incrementa con l'invecchiamento della cella.



Figura 29 - Tipologie di cortocircuito interno [10]



Figura 30 - Formazione e conseguenze delle dendriti. [10]

3.4.3 Abuso Meccanico

L'abuso meccanico è una condizione che si verifica in presenza di <u>urti</u> o <u>penetrazioni</u>. Questa dinamica è di difficile occorrimento nel caso in cui il sistema in analisi sia un BESS; infatti, queste tecnologie sono opportunamente isolate dall'esterno, e le celle sono raccolte sotto forma di pacchetti in un contenitore protettivo.

Nel caso di penetrazione, la cella viene distrutta, ma nel caso in cui l'elemento penetrante fosse conduttivo potrebbe dar luogo a un *cortocircuito*. Anche nel caso di urto si rischia la medesima conseguenza, inoltre un urto potrebbe incrementare la superficie di interesse del cortocircuito, rilasciando perciò quantità di energia maggiori.

3.5 Thermal Runaway

A valle delle dinamiche di abuso che possono verificarsi su una cella, si colloca, come dinamica di guasto più gravoso, il *Thermal Runaway*.

Il Thermal *Runaway*, o *fuga termica*, costituisce uno stato di reazione auto-catalitica e incontrollata che procede da sola in modo esotermico, sprigionando calore e prodotti e che a loro volta innescano ulteriori reazioni.

La criticità della fuga termica risiede nel fatto che non può essere in alcun modo arrestata, l'unica misura di protezione che esiste è quella preventiva, e al più se ne possono mitigare i danni intervenendo con appositi sistemi di protezione.



Figura 31 - Evoluzione delle conseguenze in caso di abusi sulla cella [10]

Come mostrato in Figura 31, e come già specificato nel precedente paragrafo, ogni dinamica di abuso comporta un aumento della temperatura interna della cella. A questo incremento segue lo sviluppo di calore che se opportunamente dissipato garantisce una condizione di operabilità sicura; altrimenti si incorre in quelle che sono definite come possibili conseguenze.

Primo fra tutte si trova il fenomeno dello *swelling*, esso consiste in un rigonfiamento locale della cella, in seguito ad un accumulo dei prodotti di reazione internamente alla cella, dal quale segue un aumento di pressione interna.

Tale fenomeno è tipicamente seguito dal *venting*, ossia da una manovra di sicurezza intrinseca alla cella, nella quale, a seguito dell'apertura meccanica di una valvola, avviene l'espulsione dei prodotti gassosi (chiamati *off-gas*) e una successiva diminuzione della pressione interna.

Tuttavia, il venting è il segnale definitivo che il *thermal ranaway* è già stato innescato, e infatti in seguito all'espulsione degli off-gas non solo si incorre nel rischio di possibili incendi e/o esplosioni, ma anche alla fuoriuscita di fumo dalla cella. Questo è il segnale che il separatore della cella è stato rotto e che i due elettrodi sono collassati l'uno sull'altro dando luogo a reazioni indesiderate.

Un elemento critico, nel sistema di celle a ioni di Litio, è costituito dalla presenza di solventi organici infiammabili all'interno dell'elettrolita. Considerando perciò il "triangolo del fuoco" è possibile valutare il rischio di instabilità termica (o esplosione) di un composto chimico, partendo dal suo bilancio d'ossigeno B_o .

$$B_o = -1600(2x + {}^{y}/_2 - z)/MM$$

In cui:

- $x \coloneqq atomi di carbonio;$
- $y \coloneqq atomi di idrogeno;$
- $z \coloneqq atomi di ossigeno;$
- $MM \coloneqq peso molecolare$.

Generalmente, se il valore ottenuto è maggiore di -200, il rischio di esplosione è considerato *alto*.

Sigla solvente	Formula bruta	Peso molecolare	Oxigen Balance	Warning del SW
EC	C3H4O3	88	- 90.9	Caution:
DEC	C5H10O3	118	- 162.7	The Oxygen Balance is greater than - 2001 The
DMC	C3H6O3	90	- 106.7	Substance should be treated as a
EMC	C4H8O3	104	- 107.7	potential high risk.

Tabella 3 - Esempio di bilanci di ossigeno con elettroliti di varia natura [10]

In caso di triangolo del fuoco, è opportuno evidenziare che il comburente, ossia l'ossigeno, proviene dalla decomposizione del catodo, ma è contenuto anche negli stessi solventi organici presenti nell'elettrolita, che in fase di thermal runaway lo rilascia come prodotto di reazione. Il combustibile (carbonio) è invece presente nell'anodo. L'innesco è costituito invece dalla presenza di una scintilla o dall'aumento di calore (*thermal runaway*) e può avvenire sia internamente alla cella che esternamente.



Figura 32 - Triangolo del fuoco [10](3. 1)

3.5.1 Normative di riferimento

Come evidenziato in Figura 31 il thermal runaway è tipicamente preceduto dal fenomeno di *off-gassing*. L'espulsione degli off-gas, per mezzo del venting, costituisce

infatti un importante segnale dall'allarme per intervenire e sopprimere l'alimentazione della cella, prima che la fuga termica proceda in modo inarrestabile.

Per capire al meglio la fenomenologia dell'incidente è opportuno osservare la Figura 33.



Figura 33 - Fenomenologia dell'incidente [11]

La figura è divisibile in due porzioni, la porzione gialla, ossia quella preventiva; e la porzione arancione, ossia quella mitigativa.

Nella porzione gialla si trovano le dinamiche di abuso di cella, descritte precedentemente, dalle quali, a seguito del danno della cella, si verifica l'off-gassing, per mezzo del venting.

Nella porzione arancione si collocano invece, lo sviluppo di fumi, l'ignizione e la propagazione dell'incendio.

La zona critica è quindi quella a confine tra le due aree colorate, essendo quello il momento ultimo necessario per l'intervento. A tale proposito sono state formulate varie normative, per lo più di carattere sperimentale, che sanciscono i metodi per testare le temperature di venting e off gas. Tra queste risultano più evidente la *NFPA 885* e la *UL 9540A*.

In particolar modo, nella *UL 9540A*, al paragrafo 6, il venting e il thermal runaway sono evidenziati come due eventi distinti. Questa direttiva mira a sottolineare che i due eventi possono trattarsi in modo separato, e ove possibile possono essere prevenuti e gestiti in sicurezza.

Tabella 4 - Riferimenti del Method Test della normativa UL 9540° [11]

UL 9540A Section	Temperature	Test Time
6.2.5 – Venting	180.7°C	32.1 minutes
6.2.6 – Thermal Runaway	201.2°C	36.5 minutes



Figura 34 - Rifermento grafico degli eventi di venting e thermal runaway [11]

In Tabella 4 si evidenzia come per mezzo della normativa UL 9540A, si identificano gli eventi di venting e thermal runaway in modo distinto, soprattutto per quanto riguarda l'asse temporale. Infatti, a seguito del venting si dispone di circa 300 s per intervenire e interrompere l'avvio del thermal runaway, questa è la finestra temporale in cui è necessario porre maggiore attenzione in termini di prevenzione dell'incidente.

Off - Gas	Sigla	Tossico	Infiammabile
Anidride Carbonica	<i>CO</i> ₂		
Monossido di Carbonio	СО	X	
Diossido di Azoto	NO ₂	X	
Metano	CH_4		Х
Etano	C_2H_6		X
Etilene	C_2H_4	X	X
Propano	C_3H_8		X
Acido Fluoridrico	HCl	X	
Acido Fosforico	HF	X	
Benzene	C_6H_6	X	X
Dimetile	C_2H_6O	X	X
Toluene	$C_7 H_8$	X	X
Metanolo	<i>CH</i> ₄ <i>O</i>	X	X

4. Analisi del rischio e Metodologia

In questo capitolo si analizza dettagliatamente il processo seguito nello studio dell'analisi del rischio di sistemi BESS. L'approccio è stato effettuato per mezzo della tradizionale tipologia di analisi del rischio, seguendo gli step proposti nel flowchart di seguito:



Figura 35 – Flowchart per l'analisi del rischio

Dal grafico riportato in Figura 35 si nota immediatamente che lo studio è suddivisibile in due tipologie differenti: qualitativa e quantitativa.

L'obiettivo di un'analisi di sicurezza del processo è analizzare il rischio derivante da guasti delle apparecchiature o da errori umani, con possibile origine di scenari incidentali in grado di avere effetto su persone, ambiente e asset, tramite la:

- 1. *Definizione dei criteri di accettabilità del rischio,* ricorrendo all'analisi dei dati storici di impianti simili per il mondo industriale;
- 2. *Identificazione dei pericoli* connessi ai processi ed agli impianti (ad esempio con tecniche di analisi HAZOP/HAZID/What-If);

- 3. Valutazione del rischio e selezione degli scenari più critici;
- 4. Analisi delle conseguenze di incidente;
- 5. Gestione del rischio.

4.1 Sicurezza di processo

In questo lavoro di tesi ci si è focalizzati maggiormente nell'approccio qualitativo dell'analisi del rischio di sistemi BESS, per passare poi ad affrontare l'approccio quantitativo, con approfondimenti mirati maggiormente all'analisi delle sequenze incidentali, utilizzando diagrammi ad albero degli eventi.

Il primo step per condurre un'analisi di sicurezza, in genere, è stabilire il contesto in cui si opera, la struttura e le modalità operative del sistema, i limiti di batteria e le fasi operative da considerare.

Sulle base di queste informazioni, sarà possibile definire i rischi legati alle deviazioni di processo, all'introduzione dei lavoratori sul luogo di lavoro e al verificarsi di eventi esterni durante le modalità operative del sistema/impianto studiato.

Questo aspetto dell'analisi è stato approfondito nel secondo capitolo di questa tesi; dove l'architettura dei sistemi BESS è stata studiata nel dettaglio, approfondendone la struttura, e in particolare la realizzazione della catena di sicurezza.

4.1.1 Identificazione dei pericoli e analisi What-if

L'identificazione dei pericoli consiste nell'analizzare tutte i componenti che costituiscono l'impianto e le funzioni che questi devono svolgere (analisi funzionale), al fine di evidenziare le anomalie, o deviazioni, che potenzialmente potrebbero verificarsi a seguito di guasti dei componenti, errori umani ed eventi esterni. Gli approcci di identificazione dei pericoli si basano dunque sull'analisi delle diverse funzioni svolte dal sistema, per evidenziarne le possibili deviazioni (incidenti), le relative cause e gli effetti che queste provocano.

Per l'identificazione dei pericoli da svolgere nell'ambito dello studio di sicurezza dei sistemi BESS, sono state utilizzate le seguenti tecniche:

- *Analisi Storica*, per l'identificazione dei pericoli e dei problemi avuti in casi storicamente noti;
- *"What-If"*, per l'identificazione e valutazione di pericoli e problemi dovuti a deviazioni di processo e di funzionamento.
- FMEA/FMECA (Failure Modes and Effects Analysis) / (Failure Modes, Effects and Criticality Analysis) per l'analisi dei modi di guasto e degli effetti sul componente e sul sistema

I riferimenti ottenuti dall'analisi storica sono già stati approfonditi nel capitolo 2, in cui sono stati analizzati i tre incidenti più famosi nel contesto dei sistemi BESS.

Data la mancanza di informazioni sufficientemente dettagliate, per procedere con le analisi di rischio in maniera esaustiva e coerente, sia con lo stato di progettazione del sistema in questione che con lo stato dell'arte indicate dalle principali linee guida del Risk Management, è stata usata un'analisi dei pericoli con un approccio basato su metodologia "What-If".

Gli obiettivi di un'analisi "What-If" sono:

- identificazione e valutazione di pericoli e problemi dovuti a deviazioni di processo e di funzionamento, che possono generare scenari che comportano potenziali danni ai lavoratori, all'ambiente e all'impianto stesso, inoltre possono danneggiare la capacità produttiva;
- identificazione di tutte le garanzie di progetto e di gestione in atto che possano ridurre la probabilità di eventi accidentali o che possano mitigare le conseguenze di tali eventi;
- identificazione, ove necessario, di raccomandazioni per nuove soluzioni per migliorare la progettazione e la gestione dei sistemi, con l'obiettivo di ridurre la probabilità di eventi accidentali o mitigarne le conseguenze.

Un'analisi "What-If" consiste in un metodo strutturato di brainstorming per determinare cosa può andare storto e giudicare la probabilità e le conseguenze di tali situazioni. Inoltre, prevede la presentazione di una serie di domande standard guidate basate su una lista di controllo strutturata come mezzo per identificare i pericoli. Questa tecnica è in grado di studiare e analizzare aspetti sia tecnici che operativi che possono influenzare la sicurezza e la produttività dell'impianto.

Le fasi procedurali per eseguire una valutazione di tipo ipotetico sono le seguenti:

- Brainstorming su errori e guasti considerati durante le normali operazioni di produzione, attività di manutenzione e avvio / arresto del sistema. Al fine di garantire un approccio sistematico, l'analisi What-If richiede l'uso di una lista di controllo, che può aiutare a guidare il brainstorming;
- Rispondere all'elenco di domande, valutando tutti i possibili pericoli e problemi relativi ai componenti principali del sistema, le cause che li generano (guasti, errori umani, eventi esterni), gli effetti per la sicurezza, l'ambiente e la produttività;
- Valutazione del rischio, mediante valutazione della probabilità e della gravità per gli scenari pericolosi identificati, tenendo conto di tutte le possibili garanzie in atto;
- La riduzione dei rischi misura la discussione identificando il progetto e / o la soluzione di gestione per migliorare il sistema al fine di prevenire o mitigare lo scenario pericoloso.

WHAT IF	HAZARD	CAUSE	CONSEQUENCES	CAT	US	UL	UR	SAFEGUARDS
1.1. What if the battery (rack) is in overcharge condition?	 Battery overheating, possible fire. 	1.1.1. Incorrect balance voltage between racks (incorrect voltage input from PCS/MBMS), BMS wrong set point definition (software error) or BMS misreading of charge values coming from MBMS.	1.1.1. Increase of temperature, possible battery overheating, possible local fire leading to cells damage and insulation breakdown with possible release of electrolyte and gas (38.1% CO, 9.7% NOZ, 9.7% HCI, 3.7% HF.O.7% HCN, 13.6% C6H6, 4.1% C7H8). Possible burns to the operator inside the container during maintenance activities.	S	4	С	Н	1.1.1.1. Overcharge protection at rack level (current/voltage sensors) / thermocouples protection at module level, BMS intervention to open the DC contactor (battery rack). 1.1.1.2. Fuses at rack level.
								1.1.1.3. Fire detection and extinguishing system activation due to CO gas detector (600 ppm threshold) / optical smoke detector to release NOVEC and opening of the safety relay.
			1.1.2. Possible thermal runaway and fire propagation involving other banks leading to large fire in Conversion Unit Container leading to equipment damage.	A	5	с	н	1.1.2.1. Overcharge protection at rack level (current/voltage sensors) / thermocouples protection at module level, BMS intervention to open the DC contactor (battery rack).
								1.1.2.2. Fuses at rack level.
								1.1.2.3. Fire detection and extinguishing system activation due to CO gas detector (600 ppm threshold) / optical smoke detector to release NOVEC and opening of the safety relay.

Figura 36 - Rappresentazione di un'analisi What-If effettuata per un impianto BESS

4.1.2 FMEA e FMECA

Lo scopo dell'analisi FMEA (Failure Modes and Effects Analysis") è stabilire come gli oggetti potrebbero non funzionare nell'esecuzione delle loro funzioni. Una FMEA fornisce un metodo sistematico per l'identificazione delle modalità di guasto di un componente, gli effetti del guasto sul componente stesso, sul sistema presso cui è installato il componente, e, in generale, sull'impianto. Può anche includere l'identificazione delle cause dei modi di guasto. Le modalità di fallimento possono essere classificate per supportare le decisioni di intervento. Laddove la classificazione della criticità coinvolge anche la gravità delle conseguenze e spesso altre misure di importanza, l'analisi è nota come FMECA ("Failure Modes, Effects and Criticality Analysis").

L'analisi FMEA/FMECA viene eseguita in modo completo e sistematico, affrontando gli effetti di ciascuna modalità di guasto che influisce sull'apparecchiatura considerata. Una "Modalità di guasto" è definita come uno dei possibili stati di un componente che porta alla perdita di una o più delle sue funzioni specifiche.

Uno dei primi step nello svolgimento di un'analisi FMEA è definire il livello di dettaglio dell'analisi. Infatti, a seconda del livello di informazioni disponibili, il sistema che si vuole studiare può essere scomposto in blocchi funzionali o in sottosistemi o fino ad arrivare al livello di componenti individuali sostituibili.

È importante sottolineare, però, che condurre un'analisi FMEA fin dalle prime fasi di progettazione può essere utilizzato come strumento per un processo di progettazione iterativo in quanto consente di individuare le performance richieste dai componenti affinché il sistema finale possa garantire i requisiti di affidabilità e disponibilità richiesti.

La FMEA/FMECA viene eseguita secondo un "approccio a singolo guasto", ovvero gli effetti di ciascun guasto vengono valutati considerando che tutte le altre apparecchiature funzionano correttamente.

Pertanto, si presume che tutti i sistemi di ridondanza o di mitigazione / protezione siano pienamente efficaci. Per questo motivo, gli effetti dovuti a guasti multipli non

vengono esaminati in questa fase, e vengono analizzati completamente nelle fasi successive.



Figura 37 - Esempio di una FMEA effettauta su un sistema BESS

A valle di queste fasi di identificazione del pericolo, in seguito all'indagine storica, allo studio what-if e all'applicazione della FMEA, sono stati evidenziati gli *initiating events (ie)* per un sistema BESS.

Evento Iniziatore	Tipologia di abuso di cella			
Evento Esterno (Crush)	Abuso Meccanico			
Malfunzionamento HVAC / Evento Esterno (alte o basse	Abuso Termico			
temperature)				
Presenza di un difetto interno	Abuso Elettrico			
Malfunzionamento del BMS / Evento Esterno (alluvione)	Abuso Elettrico			

Tabella 6 - Raggruppamento degli initiating events

4.1.3 Analisi delle sequenze incidentali

Per effettuare l'analisi delle sequenze incidentali, si ricorre solitamente all'utilizzo di diagrammi ad albero degli eventi (*event tree analysis / ETA*). Gli alberi degli eventi sono utilizzati nella fase di gestione del rischio per descrivere il comportamento del sistema durante l'incidente, e per definire l'evoluzione dell'incidente stesso.

Il comportamento del sistema può essere realizzato descrivendo le funzioni protettive, che possono verificarsi o meno in seguito all'insorgere dell'evento iniziatore.

Per questo motivo, la realizzazione di un ETA inizia con la costruzione di un diagramma ad albero funzionale, il cui obiettivo è evidenziare le funzioni che hanno la capacità di mitigare l'*ie*. Queste funzioni sono successivamente rimpiazzate con i sistemi protettivi che le operano.

La realizzazione di un ET, procede per sei step, riportati di seguito:

- 1. Identificazione degli ie.
- 2. Identificazione delle funzioni di sicurezza, dei pericoli e delle possibili conseguenze;
- 3. Costruzione di un albero degli eventi per ogni conseguenza importante;
- 4. Classificazione delle conseguenze in categorie, che procedono per somiglianza;
- 5. Valutazione della probabilità di accadimento di ogni ramo;
- 6. Quantificazione delle conseguenze.

La costruzione di un ET è realizzata in modo tale da mostrare lo sviluppo cronologico dell'incidente. L'evento iniziatore è posto all'estrema sinistra del grafico, che viene costruito procedendo verso destra.

Ogni nodo dell'albero si trova in corrispondenza di una funzione protettiva (o sistema di protezione), e in ogni nodo si possono avere due diverse diramazioni. Una diramazione verso l'alto, che corrisponde al successo dell'intervento del sistema di protezione, e una diramazione verso il basso, che corrisponde al mancato intervento del sistema di protezione.

In questo lavoro sono stati realizzati quattro differenti alberi degli eventi, uno per ogni evento iniziatore riportato in Tabella 6, facendo riferimento alla catena di sicurezza descritta nel capitolo 2. L'approfondimento degli ET ottenuti in seguito all'analisi di sicurezza di processo di un sistema BESS è sviluppato nel prossimo capitolo.

5. Technology Readiness

L'obiettivo finale dello studio è stato quello di determinare come si evolve l'incidente in seguito agli eventi iniziatori identificati con lo studio dell'analisi storica, e quindi di realizzare degli alberi degli eventi in cui capire dettagliatamente come intervengono le barriere protettive precedentemente descritte.

Tra gli eventi iniziatori ne sono stati selezionati quattro; uno per la dinamica di abuso meccanico, uno per la dinamica di abuso termico e due per la dinamica di abuso elettrico.

- Evento Esterno (Crush) → Abuso meccanico;
- Malfunzionamento HVAC / Evento Esterno (Alte o basse temperature) → Abuso termico;
- Difetto interno \rightarrow Abuso elettrico;
- Malfunzionamento del BMS / Evento esterno (Alluvione) \rightarrow Abuso elettrico.

Un'ulteriore aggiunta che è stata applicata in questa fase del lavoro riguarda la probabilità di incendio/esplosione. Questo evento è stato studiato in modo conservativo con una ripartizione del 50%, senza indagare ulteriormente sull'effettiva distribuzione della probabilità con cui l'evento possa manifestarsi.

5.1 Crush

Questo caso è quello in cui le protezioni descritte in precedenza risultano meno funzionali. Infatti, in presenza di impatti provenienti da fuori (come, per esempio, detriti causati da esplosioni o crolli in seguito a lavori sul campo) non è possibile intervenire in modo concreto con le barriere di tipo elettrico.

Per questa ragione si è pensato di introdurre come misura protettiva una parete in grado di assorbire l'impatto.

In Figura 38 viene mostrata la parte iniziale dell'evoluzione dell'incidente, è chiaro che dalla condizione in cui la parete riesca a sopportare l'urto, si ottengono due diramazioni; la prima, ossia quella positiva, conduce verso uno scenario privo di danni e nel quale si consiglia di effettuare una manutenzione; nel secondo caso invece si procede verso eventi più gravosi; e per questo è necessario attivare altri sistemi di protezione.

Come detto precedentemente, la condizione di crush meccanico causa un abuso, che si risolve nella rottura del separatore della cella, questo innesca immediatamente il thermal runaway. Proprio per questa ragione, l'unico elemento della barriera elettrica a comparire è quello del rilevatore off-gas. Il suo obiettivo è quello di rilevare gli off gas prodotti dall'incipiente fuga termica, e isolare elettricamente la cella. Nel caso in cui questa protezione dovesse funzionare correttamente è comunque necessario procedere con delle protezioni volte e a mitigare l'entità dell'incidente. Al contrario si procede con quella che in figura è chiamata Sequenza B. Ricordiamo qui che i rilevatori off-gas sono sensori da poco introdotti in commercio; perciò, non si hanno ancora informazioni chiare circa la loro disponibilità e la loro affidabilità in caso di incidente, ma risultano comunque essere un tipo di barriera indipendente dalle restanti.



Figura 38 - Possibile evoluzione dell'incidente del crush

A seguito del corretto funzionamento dei rilevatori off-gas risulta necessario quindi procedere con l'attuazione di misure mitigative; prima fra queste è la ventilazione d'emergenza. La ventilazione mira a disperdere i gas tossici che si sono accumulati nel container, e si risolve con la sola perdita di alcune celle. Al contrario qualora la sua attivazione non fosse possibile si procede con l'innesco di un'altra barriera, quella dell'allagamento.

L'allagamento, come i rilevatori off-gas, è ancora in fase di studio; perciò, anche in questo caso non si hanno informazioni chiare circa la loro affidabilità in caso di

incidente. A livello di protezione funzionale il suo obiettivo è quello di allagare un intero cabinet (quello in cui è stato rilevato il failure della cella), con lo scopo di dissipare in modo rapido ed efficace il calore prodotto dalla reazione di fuga termica. L'allagamento conduce inevitabilmente alla perdita dell'intero cabinet, ma evita lo scenario di incendio o esplosione che potrebbe svilupparsi in seguito a un suo malfunzionamento.

Per identificare gli scenari che presentano incendio o esplosioni è stata fatta una scelta conservativa, ossia una ripartizione del 50% delle probabilità di ottenere incendio (o esplosione) in seguito al failure dell'allagamento. Questa scelta è dovuta alla mancata chiarezza che si ha circa lo sviluppo dell'energia in gioco e il modo in cui questa è rilasciata.

Per entrambi gli scenari, quello di incendio e quello d'esplosione, si sviluppano due differenti coppie di rami. Il primo ramo considera il funzionamento del FFS, che se correttamente attivato consente di avere un fuoco locale e controllato, al contrario si svilupperebbe uno scenario ad effetto domino. Per quanto riguarda il secondo ramo, esso si riferisce al funzionamento delle protezioni da esplosione, le quali se correttamente funzionanti permettono di avere un'esplosione locale, anziché un'esplosione con detriti e proiettili, che innescherebbero un effetto domino sulle strutture circostanti.



Figura 39 - Seq. B dell'incidente di crush

In questo scenario incidentale, il failure del rilevatore off-gas non permette di disalimentare le celle: e perciò nella dinamica incidentale risulta coinvolta un'energia maggiore. A livello fenomenologico l'incidente procede con gli stessi eventi sviluppati precedentemente, ma questi risultano più gravosi in quanto presentano un quantitativo energetico che non dipende solamente dall'energia chimica della cella, ma anche dall'apporto di energia elettrica che viene fornita.

5.2 Malfunzionamento dell'HVAC / Alta temperatura esterna

In questa configurazione, il sistema di ventilazione non rientra più fra le barriere antincendio con ruolo mitigativo, bensì è attivato per mezzo di un sensore di temperatura con lo scopo di raffreddare l'atmosfera interna del container per convezione.

Inoltre, poiché la dinamica di abuso non è strettamente elettrica, vengono meno anche le barriere di tipo elettrico come il fusibile e l'interruttore DC. Permangono tuttavia, come misure preventive, la valvola di venting e il rilevatore off-gas.

La porzione relativa alle barriere di mitigazione del danno continua ad essere costituita dalla manovra di allagamento, del sistema antincendio e dalle protezioni da esplosione.

È utile sottolineare che anche le temperature troppo basse necessitano di barriere protettive, poiché a livello chimico il trasporto ionico ne risentirebbe negativamente, favorendo il deposito di litio sugli elettrodi e quindi la formazione di dendriti che condurrebbe al cortocircuito interno.

In Figura 40 viene mostrata la parte iniziale dell'evoluzione dell'incidente causato dal failure termico. In questo caso la barriera protettiva si costituisce di due porzioni, quella preventiva (rappresentata in verde) e quella mitigativa (in arancione). La prima diramazione è costituita dall'attivazione del sensore di rilevazione della temperatura, nel caso in cui venga rilevata una temperatura troppo alta si procede all'interruzione dell'alimentazione e all'attivazione di un sistema di ventilazione per raffreddare per convezione. Questo è lo scenario migliore, in cui c'è solo una perdita d'energia.

Nel caso in cui il sensore di temperatura non dovesse attivarsi, e quindi non si riuscisse a disalimentare la cella in failure, si sviluppa il venting. Da qui in avanti l'incidente si sviluppa in modo più gravoso, perché l'innesco del venting è testimone del thermal runaway. Successivamente l'incidente si dirama in due maniere, la prima in cui il venting si verifica, riportata in figura, e la seconda, nella quale il venting non si verifica, nominata sequenza B.



Figura 40 - Sequenza iniziale del failure termico

A valle del venting, la barriera protettiva che deve azionarsi è quella della rilevazione off-gas per isolare elettricamente la cella. Come nel caso precedente, se la rilevazione va a buon fine l'incidente procede con un contenuto energetico minore rispetto al caso in cui la rilevazione non viene effettuata e dà perciò luogo ad eventi meno intensi rispetto al secondo caso. A livello fenomenologico l'incidente si evolve in modo molto simile, questo evidenzia come il venting sia effettivamente il determinante per capire se il thermal runaway è iniziato o meno.



Figura 41 – Sequenza B del failure termico: mancato Venting.

In termini metodologici, l'incidente non evolve in maniera diversa; infatti il venting non costituisce una vera e propria protezione per la cella, in quanto, ne determina solamente una depressurizzazione per evitarne lo swelling. Infatti, anche se questo non dovesse verificarsi, l'incremento della temperatura e della pressione interna sarebbero comunque inevitabili poiché causati dalla reazione della fuga termica, la quale genera calore e prodotti gassosi. Proprio per questa ragione il corretto funzionamento del rilevatore off-gas è di fondamentale importanza per determinare in quale modulo si sta verificando il failure, e prontamente disalimentarlo per evitare un accumulo eccessivo di energia.

5.3 Difetto Interno

In questo caso, si considera come evento iniziatore quello del difetto interno. Questo caso è quello che ha interessato l'incidente in Corea del Sud, discusso all'inizio di questo lavoro. Infatti, i problemi rilavati in quell'impianto furono dovuti ad un difetto comune delle celle, provenienti dallo stesso produttore.

Differentemente da tutti i casi presi qui in analisi, il difetto interno è l'unico tipo di guasto di cui si abbiano informazioni quantitative circa suo rateo di guasto, che risulta essere pari a 10^{-7} ogni cella prodotta [10]. Poiché tale difetto causa un corto circuito interno, non ha senso considerare i sistemi di protezione elettrica, come il fusibile e l'interruttore DC. Tuttavia, il resto della catena di sicurezza rimane invariato, come mostrato in Figura 42.



Figura 42 – ETA relativo al difetto interno

Questo caso procede esattamente come il caso analizzato precedentemente, tuttavia è opportuno sottolineare che la ventilazione d'emergenza appartiene alla catena di sicurezza mitigativa (in arancione), poiché è utilizzata per disperdere i gas tossici emessi in fase di fuga termica, e non per raffreddare per convezione.

Ancora una volta l'incidente procede dividendosi in due scenari, una diramazione in corrispondenza del corretto venting, da cui, nel caso meno gravoso, si ottiene la sola perdita di una cella. Infatti, l'intervento del rilevatore off-gas permette di disalimentare il modulo in cui è stato rilevato il failure, e successivamente permette agli operatori di intervenire per rimpiazzare la cella guasta. Negli altri casi, ossia in quelli in cui il rilevatore off-gas non riesce a disalimentare il sistema si ottengono scenari simili, ma con un contenuto energetico maggiore, come già discusso precedentemente.

Di seguito è riportata la parte rimanente del ET, in cui il venting non si è verificato. È interessante notare che in questo caso, il corretto funzionamento del rilevatore offgas causa la perdita di più celle, comportando una perdita economica più ingente.





Figura 43 - Sequenza B del failure causato dal difetto interno

5.4 Malfunzionamento del BMS / Alluvione

In questo caso, l'evento iniziatore è relativo alla rottura del BMS, ed essendo questo il dispositivo preposto al controllo dei parametri fondamentali della cella (temperatura, tensione e corrente), il suo malfunzionamento necessita dell'intervento di tutte le protezioni per disalimentare il sistema. Inoltre, in questo caso si fa riferimento anche a problemi esterni (Eventi NaTech) causati per esempio da un alluvione.





Figura 44 - Diagramma degli eventi causato dal failure del BMS

In Figura 44 è interessante notare il ruolo coperto dall'interruttore DC e dal fusibile. Il loro intervento è infatti di centrale importanza per prevenire l'incidente, poiché isolando elettricamente il cabinet e il modulo, dove è stato rilevato il failure, è possibile mettere il sistema in sicurezza causando solo una perdita di energia.

Per quanto concerne poi l'evoluzione dell'incidente, in seguito al mancato intervento dei primi due dispositivi di sicurezza, si ottengono risultati simili a quelli ottenuti precedentemente. In cui ancora una volta il venting non costituisce una protezione vera e propria, ma permette di individuare l'incipiente fuga termica. Anche qui il corretto funzionamento del rilevatore off-gas costituisce la garanzia di coinvolgere nell'incidente un contributo energetico minore.



Figura 45 - Sequenza B nel caso del guasto del BMS

Come sottolineato in ogni diagramma ad albero analizzato è opportuno fare attenzione all'energia liberata durante l'incidente. Infatti, il contributo energetico è diviso in due porzioni, una porzione chimica, che dipende per lo più dalla scelta del materiale e dalla struttura della cella, e una porzione elettrica, che dipende in modo concreto dallo stato di carica della cella.

Senza approfondire ulteriormente il discorso si riporta di seguito un dato ottenuto in letteratura [12].



Figura 46 - Caratterizzazione dello sviluppo dell'HHR, della temperatura e dei gas VOC in due celle con SOC differenti (50%-100%)

In Figura 46 vengono messi a confronto due differenti stati di carica (SoC=50% e SoC=100%). Dal grafico relativo all'*HRR* si nota come il contributo energetico maggiore sia costituito dallo stato SoC100; tuttavia, il massimo risulta più grande nel SoC50, questo avviene perché lo stato SoC100 incorre prima nel venting, e rilascia energia depressurizzandosi. Al contrario il SoC50 ha un'impennata più rapida del calore rilasciato, fattore che potrebbe essere problematico da gestire in condizioni di emergenza.

Questo stesso discorso è valido anche analizzando il terzo grafico, che contestualizza il rilascio di gas VOC, per quanto riguarda il Soc100, ne vengono rilasciati molti meno, in corrispondenza del PHRR (Peak Heat Release Rate) perché una buona parte sono già stati espulsi durante il venting, invece, nel caso dei SoC50 questo non avviene, c'è quindi un maggiore rilascio di gas, accompagnato da un rapido rilascio energetico.

In conclusione, la realizzazione di questi alberi degli eventi ha permesso di capire nel dettaglio che l'interfaccia tra azione preventiva e azione mitigativa è costituta dal

fenomeno di venting, all'interno della catena di sicurezza si è fatto ricorso a dei nuovi dispositivi (*Li-Ion Tamer by Nesceris*), il cui obiettivo è proprio quello di rilevare in modo rapido i droplet di elettrolita espulsi durante la depressurizzazione della cella e di interromperne l'alimentazione. Il vantaggio offerto da questi rilevatori risiede proprio nel fatto che intervenire pochi istanti dopo il venting permette di prevenire la rottura del separatore, e quindi il collasso degli elettrodi con l'innesco del thermal runaway.

Per quanto riguarda invece le protezioni di mitigazione, è stata introdotta la possibilità di effettuare una manovra di allagamento su tutto il cabinet in cui si è riscontrato il failure. Questo permette di dissipare in modo rapido e sicuro il calore generato dalla reazione di fuga termica, impedendo quindi la propagazione del danno alle strutture adiacenti.

I due eventi appena menzionati, e la necessità di realizzare barriere di protezione apposite, sono stati evidenziati e approfonditi durante la fase di analisi storica. Sono stati proposti infatti tre diversi incidenti dai quali è emerso che il tipicamente il lasso temporale che intercorre tra il failure della cella e il thermal runaway è veramente piccolo, e proprio qui si inserisce la necessità di introdurre dispositivi in grado di rilevare la presenza di off-gas. Allo stesso modo, è risultato evidente che la dissipazione del calore in seguito al thermal runaway non è di facile gestione, soprattutto per i limiti che si hanno con i sistemi antincendio, per questa ragione la manovra di allagamento sembrerebbe essere funzionale e robusta.

6. Conclusioni

Nell'attuale contesto internazionale si stanno rimarcando sempre di più le sfide energetiche, basti pensare all'agenda 2030, tra i cui obiettivi di sostenibilità risalta molte volte il concetto di energie rinnovabili e decarbonizzazione.

In quest'ottica si inseriscono in modo vantaggioso le attuali metodologie, in fase di ricerca e sviluppo, che mirano ad accelerare il percorso di rivoluzione energetica e ad implementare tecnologie performanti e robuste.

Tra queste spicca il concetto di energy storage, il cui punto di forza è indubbiamente la capacità di rendere sempre disponibili delle riserve energetiche e di favorire l'interconnessione in un grid, che soprattutto nel contesto dell'Unione Europea in cui si sta mirando alla realizzazione di un grid unico e robusto per permettere una più facile, e sostenibile, condivisione dell'energia tra i paesi membri.

I BESS rientrano pienamente tra le tecnologie menzionate sopra, infatti la loro facile realizzazione e le loro specifiche tecniche, che sfruttano pienamente i principi elettrochimici forniti dalle batterie agli ioni di Litio, consentono di sviluppare uno snodo importante all'interno del grid elettrico. Si piazzano come sito per lo stoccaggio di energia in eccesso, proveniente dalle fonti rinnovabili (si pensi alle oscillazioni di potenza di cui soffre il fotovoltaico durante una giornata), e come risorsa per distribuire quella stessa energia alle utenze che ne necessitano. Inoltre, possono risultare vantaggiosi anche in termini di connessione *Power-to-Gas*, mettendo a disposizione l'energia necessaria per effettuare l'idrolisi e produrre idrogeno verde.

Questa loro molteplice utilità, quella di energy storage e quella di buffer per l'elettrolisi, ne hanno consentito un rapido sviluppo e una rapida diffusione negli ultimi anni. Tuttavia, essendo il loro arrivo in commercio ancora troppo recente, non è ben chiaro quali siano i loro limiti e le loro criticità, soprattutto in un contesto di analisi della sicurezza.

Il mio contributo in questo lavoro di tesi è stato quello di realizzare una metodologia di analisi per la sicurezza di questi sistemi di stoccaggio energetico. Infatti l'obiettivo ultimo era quello di identificare gli i rischi connessi alla gestione dei BESS nei termini dei malfunzionamenti relativi alle dinamiche di guasto già conosciute in letteratura [10]. In questo lavoro è stata effettuata un'indagine, seguendo il classico approccio di analisi dei rischi, in cui sono stati approfonditi gli *hazards* che riguardano queste tecnologie.

L'architettura BESS è stata studiate nella fase della definizione del sistema, in particolar modo ci si è soffermati sulle criticità delle batterie a ioni di Litio, trattando in modo approfondito il fenomeno del Thermal Runaway e, in accordo con la normativa *UL 9540A*, anche il venting è stato considerato come discriminante per l'innesco dell'incidente. Sempre in questa fase del lavoro, è stata realizzata una catena di sicurezza che fosse capace di intervenire durante la presenza di vari abusi per arrestarli e *prevenire* il danno, ma anche in grado di *mitigare* le conseguenze relative agli incidenti.

Il contributo maggiore è stato quello applicato nell'indagine di nuove tecnologie per permettere la realizzazione di un sistema di protezione più robusto e sicuro. Proprio in tale contesto sono stati fondamentali gli approfondimenti svolti nei riguardi dei rilevatori off-gas. Infatti, ho deciso di concentrare maggiore attenzione non sul thermal runaway, del quale si sono comunque riconosciuti tutti i pericoli, ma di focalizzarmi sul fenomeno del venting. Infatti andando ad analizzare più nel dettaglio la fenomenologia che si innesca in seguito al venting siamo stati in grado di introdurre una misura preventiva aggiuntiva (*Li-Ion Tamer by Nexceris*), che necessita ancora di essere commercializzata.

In relazione al thermal runaway è stato invece deciso di introdurre una nuova tecnologia, il cui compito di sicurezza funzionale è quello di mitigare l'incidente. Questa barriera deve essere in grado di dissipare rapidamente il calore prodotto dalla reazione. Il limite di questa tecnologia è costituito dal suo a basso livello di sviluppo.

Questo lavoro costituisce una soluzione solida per una valutazione del rischio qualitativa, in cui sono state specificate in modo approfondito le dinamiche di guasto e l'evoluzione fenomenologica dell'incidente. Tuttavia, l'analisi quantitativa del rischio necessita ancora di un approfondimento maggiore. Infatti, in termini di gestione del rischio mancano ancora dati numerici per comprendere al meglio come si sviluppa l'incidente. Queste conoscenze costituiscono una buona base di partenza per realizzare in modo più dettagliato un'analisi del rischio quantitativa.

Avendo infatti evidenziato il ruolo chiave svolto dal venting, è possibile sviluppare un modello termodinamico che tenga in considerazione non soltanto lo sviluppo di calore causato dal thermal runaway, ma che vada ad indagare sul modo in cui la cella raggiunge il guasto e come esso viene gestito, inizialmente dalle protezioni interne (meccanismo di shut-down del separatore e valvola di venitng), e in seguito dalle protezioni elettriche inserite nel sistema.

L'approfondimento di questa ricerca dovrebbe puntare alla concretizzazione delle quantità energetiche coinvolte nell'incidente, andando ad indagare sulla composizione dell'energia chimica della cella, ossia su quali materiali possono considerarsi migliori in termini di sicurezza, e sulla dipendenza che l'energia elettrica ha dallo stato di salute e dallo stato di carica della cella.

In conclusione a valle di questo lavoro si è in possesso di una buona conoscenza circa lo sviluppo fenomenologico dell'incidente, e su questa sono state realizzate le basi per progettare un barriera di sicurezza volta sia a prevenirlo che a mitigarlo. Resta tuttavia aperta la questione della simulazione dell'incidente, per comprendere numericamente e quantitativamente, come questo si sviluppa.
Bibliografia

- [1] P. Leone, *Corso di Energy Networks*, Politecnico di Torino, Torino, 2022.
- [2] H. E. Italia, «https://www.hqe.it/2022/09/22/energia-rinnovabile-fotovoltaica-risolvere-sfida-futurocurva-anatra/,» [Online].
- [3] «https://www.innoliaenergy.com/products/energy-storage-systems/,» [Online].
- [4] Nexceris Inc., «Nexceris Li-Ion Tamer Testing Summary,» 11/28/2021.
- [5] «https://liiontamer.com/south-korea-identifies-top-4-causes-that-led-to-ess-fires/,» [Online].
- [6] «https://www.energy-storage.news/tesla-450mwh-victorian-big-battery-in-australia-resumes-testing-after-fire-setback/,» [Online].
- [7] Arizona Public Service, «McMicken Battery Energy Storage System Event Technical Analysis and Recommendations,» Arizona, July 18, 2020.
- [8] C. D. Bari, «Caratterizzazione della tipologia di batteria, marcatura, aspetti chimici e di identificazione delle sostanze (Regolamento REACH),» ENEA.
- [9] Y. W. Perla B Balbuena, «Lithium-ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase,» 2004.
- [10] C. d. Bari, «Caratterizzazione delle dinamiche di guasto elementari con evoluzione incidentale ed incendio/esplosione,» ENEA.
- [11] S. Cummings, «Li-ion Tamer[®] Early Detection System,» November 7, 2019.
- [12] M. M. Russo P., «Caratterizzazione delle modalità di innesco e delle curve di Heat Release Rate e Mass Loss Rate, caratterizzazione dei composti chimici rilasciati in fase aeriforme nelle prove di misura HRR e MLR.».
- [13] S. M. I. W. L. F. I. C. W. S. M. I. M. Mingjun Liu, «Reliability Evaluation of Large Scale Battery Energy Storage System,» *IEEE*.