

Sicurezza dei sistemi di accumulo elettrochimico nella elettromobilità e negli impieghi stazionari

I sistemi di accumulo costituiscono il sistema più versatile presente sul mercato sia per l'accumulo dell'energia prodotta da fonti alternative intermittenti come l'eolico e il fotovoltaico, sia per lo sviluppo della mobilità elettrica. Ma quali sono le problematiche di sicurezza e di ciclo di vita dei sistemi di accumulo? ENEA si è fatto promotore di un network tutto italiano per la prevenzione dei rischi, la protezione e l'intervento di emergenza, che fronteggia la rapida espansione del mercato dei sistemi di accumulo e degli apparecchi utilizzatori

DOI 10.12910/EAI2018-037

di **Cinzia Di Bari** ENEA; **Michele Mazzaro**, CNVVF - Nucleo Investigativo Antincendi; **Carla Menale**, Sapienza Università di Roma

I sistemi di accumulo costituiscono il sistema più versatile attualmente presente sul mercato per l'accumulo dell'energia prodotta da fonti alternative e per lo sviluppo della mobilità elettrica.

La Commissione Europea[1] sostiene lo sviluppo dei sistemi di accumulo elettrochimico (batterie secondarie) quale tecnologia fondamentale per raggiungere gli obiettivi dell'UE in materia di clima ed energia. In particolare, nel 2014 la Com-

missione^[2] ha proposto una serie di obiettivi per promuovere gli investimenti privati nelle infrastrutture e nelle tecnologie a basse emissioni di carbonio. Uno degli obiettivi proposti è quello di aumentare ad almeno il 27% la quota delle energie rinnovabili entro il 2030: nel 2015 la produzione di energia primaria da fonti rinnovabili nell'UE-28 ammontava a 205 milioni di tonnellate equivalenti di petrolio (tep), corrispondenti a un aumento complessivo del 71% tra

il 2005 e il 2015 (incremento medio del 5,5% annuo). L'energia elettrica prodotta attraverso fonti alternative (eolico, fotovoltaico ecc.) non è costantemente disponibile, in quanto vincolata alle condizioni meteo-climatiche e, se la produzione supera una certa soglia (il 20% del totale), si può indurre una instabilità della rete elettrica: per queste ed altre ragioni, le fonti rinnovabili necessitano di essere accoppiate a sistemi di accumulo, quali i sistemi di accumulo



elettrochimico, da utilizzare sia per lo *storage* sia per contrastare i fenomeni di instabilità (*peak-shaving*). Inoltre, giacché il trasporto rappresenta almeno il 25% delle emissioni di gas serra ed è la principale causa di inquinamento all'interno delle città, l'Europa sta delineando un percorso di transizione verso una mobilità pulita, competitiva e connessa nel quale le batterie rappresentano una delle iniziative prioritarie. Secondo quanto previsto nel piano dei Trasporti 2050, la mobilità sostenibile dovrebbe portare a una riduzione del 60% delle emissioni di gas serra rispetto al 1999, obiettivo che sembra possibile raggiungere solo attraverso la progressiva sostituzione del parco veicoli a motore endotermico con veicoli 100% elettrici e ibridi.

Tecnologie di accumulo elettrochimico litio-ione e sodio ad alta temperatura

Le batterie ricaricabili agli ioni di litio e quelle al sodio ad alta temperatura sono le tecnologie di accumulo

elettrochimico che, negli ultimi anni, si sono imposte sul mercato dell'*automotive* e dello stoccaggio stazionario dell'energia. Si tratta di sistemi caratterizzati da alta densità energetica, elevata efficienza e lunga durata. Sfruttando reazioni di ossido riduzione reversibili, gli accumulatori sono sistemi che consentono di convertire energia elettrica in energia chimica e viceversa. L'unità dimensionale di riferimento è la "cella" secondaria, essenzialmente costituita da: anodo, catodo, elettrolita, contenitore, collettori di corrente e terminali.

Tecnologie al litio

Il litio viene utilizzato sia per la produzione di pile al litio metallico (batterie non ricaricabili o primarie) che per la produzione di accumulatori litio-ione: in entrambi i casi la semicoppia redox è Li^+/Li^0 . Nel 1991, Sony ha immesso sul mercato la prima versione commerciale delle batterie litio-ione determinando un rapido sviluppo della cosiddetta "elettronica di consumo": era la

Sony 18650, di forma cilindrica. Le celle attualmente in commercio sono realizzate anche in forma prismatica e a bustina (*pouch-cell*). Tutte hanno una struttura interna costituita da strati sovrapposti di materiale attivo (Figura 1).

Il catodo è costituito da un ossido litiato di un metallo di transizione (LiMO_2 con $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ e loro miscela), dotato di una struttura cristallografica a strati, all'interno dei quali può essere ospitato lo ione Li^+ , mentre l'anodo è generalmente costituito da carbonio nella forma allotropica di grafite, la cui struttura planare consente la formazione di strati distanti tra loro in modo tale da poter ospitare lo ione litio. L'elettrolita è composto da sali di litio, solitamente esafluorofosfato di litio (LiPF_6), disciolti in una miscela di solventi organici ossigenati (come il dimetilcarbonato, dietilcarbonato ecc.) adsorbiti su un supporto di materiale polimerico, utilizzato anche come separatore. I collettori di corrente sono sottili fogli di alluminio e rame. In relazione alla scelta del composto catodico, si hanno diverse specifiche tecniche e diversi comportamenti chimici.

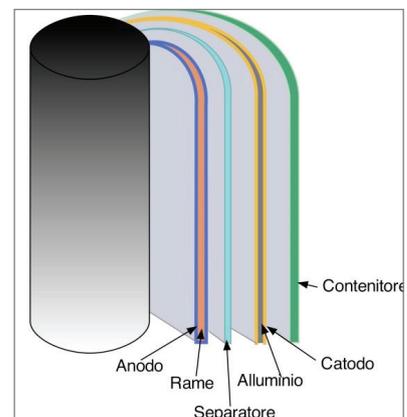


Fig.1 Struttura interna di una cella litio-ione cilindrica
Fonte: Carla Menale

Tecnologie al sodio ad alta temperatura

Il sodio, utilizzato in sistemi di accumulo che funzionano ad alta temperatura, ovvero a temperature intorno ai 300°C, consente di produrre accumulatori sodio-zolfo e sodio-alogenuri di nichel e/o ferro, noti come batterie Zebra¹: in entrambi i casi la semicoppia redox è Na^+/Na^0 e l'elettrolita primario è un materiale ceramico, la β -allumina, che alle temperature operative presenta una elevata conducibilità degli elettroni. Entrambe le tecnologie necessitano di una "fase di avviamento" che porta, tra l'altro, la batteria al regime di temperatura di funzionamento. I sistemi di accumulo con tecnologia ad alta temperatura [3] attualmente in commercio sono prodotti dalla giapponese NGK (sodio/zolfo) e, per quanto riguarda le tecnologie sodio/alogenuri metallici, da FIAMM e da GE Specialties, e sono tipicamente impiegate nell'accumulo stazionario, anche se le ZEBRA sono utilizzate in veicoli per il trasporto collettivo. Più nel dettaglio, una *cella sodio/zolfo* (*cella Na/S*) alla temperatura operativa, è costituita dall'elettrolita ceramico solido (β -allumina miscelata con piccole quantità di ossidi metallici), dagli elettrodi liquidi di sodio (anodo) e zolfo e dal contenitore. La cella è generalmente di forma cilindrica e in essa la beta-allumina è saldata ad un cilindro esterno di alfa-allumina che consente l'isolamento elettrico. Prima della "fase di avviamento", il sodio e lo zolfo sono presenti allo stato solido. Durante la maggior parte della fase di scarica, alla temperatura operativa, coesistono due fasi liquide costituite da sodio e da una miscela di polisolfuri (prevalentemente Na_2S_5 e Na_2S_3) regolata dal diagramma di fase del sistema Na-S

e che determina la forza elettromotrice della cella che, pertanto, è funzione della temperatura.

Per quanto riguarda le *tecnologie sodio-alogenuri metallici*, prima della "fase di avviamento" in una cella sono presenti cloruro di sodio (NaCl) e nichel e/o ferro metallici con piccole quantità di alluminio. Raggiunta la temperatura operativa (250-300 °C) la cella consiste di un elettrodo di sodio

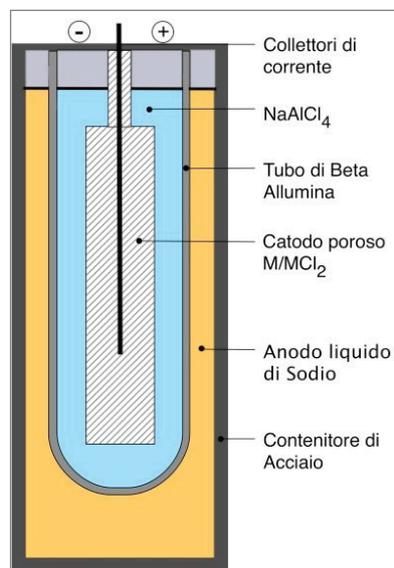


Fig.2 Schema di una cella sodio-alogenuri metallici

Fonte: Carla Menale

liquido, un elettrodo poroso di cloruro metallico, la beta-allumina come elettrolita solido primario, NaAlCl_4 come elettrolita secondario (Figura 2).

Problematiche di sicurezza e ciclo di vita

Il ciclo di vita di un accumulatore comprende le fasi di estrazione dei minerali, produzione delle materie prime, produzione dei materiali per la realizzazione di tutti i componenti del sistema, assemblaggio degli accumulatori, immissione sul mercato, utiliz-

zo, fine vita, raccolta e trattamento del rifiuto ai fini del recupero di materiali strategici o dello smaltimento. Esso include le operazioni di trasporto e stoccaggio di: materiali, celle e batterie, apparecchi utilizzatori, rifiuti. Le sostanze chimiche presenti, a qualsiasi titolo, in ogni fase del ciclo e le caratteristiche di uso o manipolazione sono alla base delle attività di individuazione dei pericoli, la cui conoscenza è necessaria per prevenire i rischi di danni all'uomo, all'ambiente e, non in ultimo, alla proprietà.

Per quanto riguarda i **sistemi di accumulo litio-ione**, l'aumento della temperatura interna alle celle, anche solo puntuale, può provocare diversi fenomeni chimico-fisici indesiderati (Figura 3), quali: parziale evaporazione dei solventi, cui consegue un rigonfiamento (*swelling*) temporaneo o permanente; emissione di vapori infiammabili attraverso i dispositivi di sfogo normalmente presenti (*venting*); innesco della decomposizione auto-catalitica delle sostanze costituenti (reazioni di *runaway*), con formazione di composti a basso peso molecolare, rapido aumento della temperatura e della pressione, perdita di contenimento, esplosione e incendio. Le cause di questi fenomeni sono deviazioni dal normale funzionamento quali gli abusi (meccanico, elettrico, termico), la presenza di impurezze o di difetti strutturali, l'invecchiamento. Dispositivi di sicurezza collocati nella cella, corretta progettazione termica e del BMS (*Battery Management System*), prevengono l'insorgere di queste condizioni.

Nei **sistemi di accumulo ad alta temperatura**, la presenza di sodio, instabile all'aria e all'umidità (decompone l'acqua a freddo con formazione di calore e di idrogeno), e le

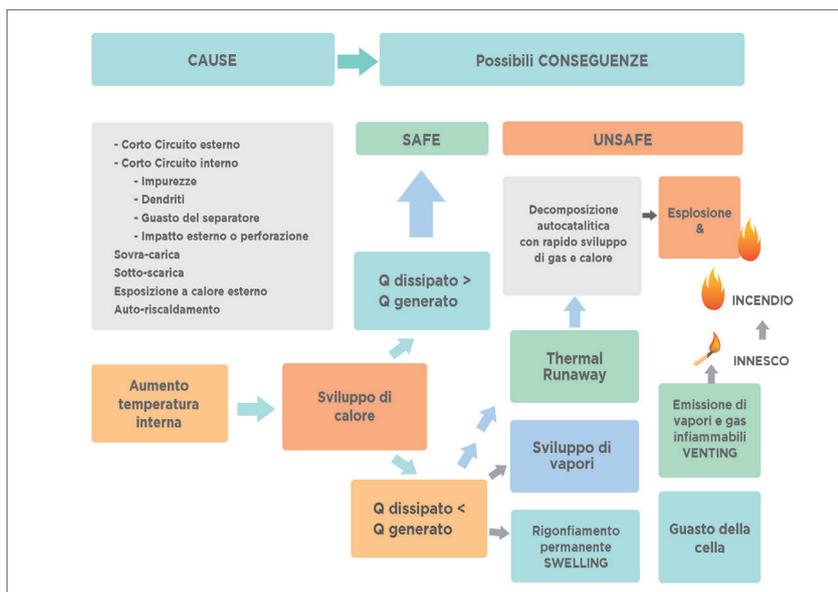


Fig.3 Sistemi litio-ione. Cause e conseguenze di eventi non desiderati
Fonte: Cinzia Di Bari

sito del guasto, impedendo reazioni successive; eventuali prodotti di reazioni secondarie non sono corrosivi. Durante il **trasporto**, gli accumulatori al litio e al sodio sono classificati “merci pericolose” e quindi sottostanno ad opportune regole di imballaggio, etichettature e soglie (Tabella 1).

Ai **rifiuti** costituiti da batterie e/o celle esauste viene attribuito il codice CER 16.06.05 (“Altre batterie e accumulatori”) in assenza di una classificazione specifica: nel caso di batterie danneggiate o residui di incidenti, la classificazione del rifiuto è più laboriosa, diventando indispensabile determinare la composizione chimica del rifiuto.

Ai fini dell’applicazione dei Regolamenti europei REACH² e CLP³, gli

elevate temperature operative ne costituiscono le principali fonti di pericolo. In particolare, nelle tecnologie sodio-zolfo [4], è necessario evitare sia la reazione chimica tra sodio e zolfo (presenza del *Safety tube* all’interno della β -allumina) esotermica e con sviluppo di composti a basso peso molecolare con conseguente innalzamento della pressione interna e rischio di esplosione, che il contatto con acqua od umidità; come pure la formazione di polisolfuri a basso peso molecolare. L’involucro esterno in alluminio a tenuta stagna previene sia il contatto con l’umidità che la fuoriuscita dei polisolfuri, corrosivi e nocivi.

Le tecnologie sodio-cloruri metallici sembrano invece possedere una maggiore tolleranza intrinseca all’abuso: in presenza di difetti della allumina, il sodio reagisce con l’elettrolita secondario, NaAlCl_4 , con formazione di alluminio e cloruro di sodio che precipitano intorno al

	Classe ADR		Numero ONU (UN Number)
Accumulatori al sodio	Classe 4.3	Oggetti W3	3292
	Materie che, a contatto con l’acqua, sviluppano gas infiammabili		Accumulatori al sodio o elementi di accumulatori al sodio
Pile al litio	Classe 9 Materie e oggetti pericolosi diversi	Pile al litio M4	3090
			Pile al litio metallo (comprese le pile di lega al litio)
Accumulatori litio-ione	Classe 9 Materie e oggetti pericolosi diversi	Pile al litio M4	3091
			Pile al litio metallo contenute in un dispositivo o pile al litio metallo imballate con un dispositivo (comprese le pile di lega al litio)
			3480
			Pile al litio ionico (comprese le pile al litio ionico polimerico)
			3481
			Pile al litio ionico contenute in un equipaggiamento o pile al litio ionico imballate con un equipaggiamento (comprese le pile al litio ionico polimerico)

Tabella 1 Trasporto merci pericolose: classificazione degli accumulatori al litio e al sodio

accumulatori sono classificabili come “Articoli” di Categoria 2⁴, ovvero articoli le cui sostanze chimiche costituenti NON sono destinate ad essere rilasciate nelle condizioni di normale funzionamento, ma sussiste il rischio di rilascio durante l’intera vita dell’articolo e al suo termine, ovvero quando è da considerarsi “rifiuto”. In questo caso, il REACH prevede che il fabbricante e/o importatore deve presentare una notifica all’Agenzia ECHA **per ogni sostanza contenuta negli articoli** se valgono **tutte** le seguenti condizioni: a) la sostanza è soggetta ad autorizzazione (allegato XIV); b) la sostanza è contenuta in tali articoli in quantitativi complessivamente superiori ad 1 tonnellata all’anno per produttore o importatore; c) la sostanza è contenuta in tali articoli in concentrazione superiore allo 0,1 % in peso/peso. Attualmente non esiste alcun obbligo in capo ai produttori o agli importatori, di accompagnare l’immissione sul mercato degli accumulatori con le schede di sicurezza (SDS) in 16 punti, con informazioni fondamentali per la prevenzione dei rischi ed eventuale intervento di emergenza.

Insieme per rafforzare la sicurezza

Nel 2012 l’ENEA ha iniziato ad occuparsi della sicurezza dei sistemi di accumulo elettrochimico intraprendendo studi e sperimentazioni, in gran parte finanziati dal Ministero dello Sviluppo Economico, attraverso la cosiddetta Ricerca di Sistema Elettrico. Ciò ha consentito la realizzazione di un impianto all’aperto (Impianto FARO) dove è stato possibile effettuare le prime prove di abuso sui sistemi litio ione e il coinvolgimento di alcune istituzioni universitarie a cui sono stati affidati studi di analisi di rischio e caratteriz-

zazioni di tipo chimico analitico ed igienistico-industriale.

Nel 2016, dall’incontro con il Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco, è nato un Accordo Quadro tra ENEA e CNVVF sottoscritto dagli organi di vertice il 21 giugno 2017 e finalizzato alla condivisione delle specifiche competenze in materia di gestione dei rischi ed intervento di emergenza.

Lo scorso 19 aprile 2018, i risultati delle attività sperimentali sono stati per la prima volta presentati a un pubblico ristretto nell’ambito del workshop *“INSIEME per rafforzare la sicurezza e la prevenzione dei rischi di incendio ed esplosione: Sicurezza dei sistemi di accumulo elettrochimico per l’uso stazionario e nella elettromobilità”*, organizzato da ENEA e CNVVF presso il Museo Storico dell’Aeronautica Militare di Vigna di Valle, Roma [5]. L’evento è stato suddiviso in tre sessioni dedi-

cate ai seguenti argomenti: Sistemi di accumulo litio ione e ciclo di vita, Esplorando il *worst case*, Primi risultati della analisi di rischio. Sono state effettuate 13 relazioni e una breve tavola rotonda per le conclusioni.

Dopo alcune presentazioni di carattere generale, il JRC di Petten ha presentato gli sviluppi della normativa internazionale sulla sicurezza dei veicoli elettrici; sono state poi affrontate le problematiche di applicazione, sul territorio italiano, della direttiva 2014/94/UE sulla realizzazione di una infrastruttura per i combustibili alternativi (DAFI) ed è stata presentata una iniziale disamina della casistica incidentale nell’accumulo e nella mobilità elettrica. Per quanto riguarda la parte sperimentale sono state presentate alcune prove di abuso elettrico e abuso termico con verifiche dell’efficacia dei mezzi estinguenti più diffusi e caratterizzazione chimico-analitica dei residui



Fig.4 Impianto FARO e prove di abuso su sistemi litio-ione
Fonte: Cinzia Di Bari

provenienti dalle prove. Nella terza sessione, sono stati esposti i primi risultati dell'analisi di rischio effettuata con le metodologie FMEA, HAZOP e LOPA. Un intervento sulle problematiche di affidabilità ed i ratei di guasto dei BMS e un intervento sulla caratterizzazione del comportamento termico delle batterie litio-ione, hanno concluso il convegno.

Conclusioni

I sistemi di accumulo elettrochimico consentono di contribuire in maniera consistente alla decarbonizzazione, rendendo possibile la realizza-

zione di veicoli elettrici ed ibridi e l'utilizzo di fonti di energia alternative agli idrocarburi.

Le tecnologie di maggiore interesse sono quelle agli ioni di litio e quelle al sodio ad alta temperatura.

L'ENEA si è fatto promotore della realizzazione di un network tutto italiano per la prevenzione dei rischi, la protezione e l'intervento di emergenza, al fine di affiancarsi alla rapida espansione del mercato dei sistemi di accumulo e degli apparecchi utilizzatori. Il primo passo è stato costituito dalla stipula di un Accordo Quadro con il Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco, per poi

seguire con il coinvolgimento di prestigiose istituzioni universitarie. Con il *workshop* del 19 aprile 2018, è stato possibile esporre i risultati dei primi studi ai principali *stakeholder* ottenendo un notevole interesse alla collaborazione. Tra essi si includono produttori di veicoli elettrici, produttori ed importatori di batterie e enti pubblici, tra cui il COBAT: uniti sarà possibile assicurare la gestione dei rischi e la tutela dell'ambiente ad ogni livello, fino alla fine della vita dei sistemi di accumulo.

*Per saperne di più:
cinzia.dibari@enea.it*

1 ZEBRA: Zero Emission Battery Research Activity

2 **Regolamento CE n. 1907/2006** del Parlamento Europeo del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), che istituisce un'agenzia europea per le sostanze chimiche, che modifica la direttiva 1999/45/CE e che abroga il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio e il regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, nonché la direttiva 76/769/CEE del Consiglio e le direttive della Commissione 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE e 2000/21/CE, si applica alle sostanze chimiche già esistenti (introdotte sul mercato prima del settembre 1981) e a quelle nuove (immesse sul mercato dopo il settembre 1981)

3 Il regolamento CLP (Classification, Labelling and Packaging) è il **Regolamento CE n. 1272/2008**, grazie al quale il sistema europeo relativo alla classificazione, etichettatura e imballaggio delle sostanze chimiche (e delle loro miscele) è stato allineato al sistema mondiale armonizzato di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche (GHS)

4 Articolo: un oggetto cui sono dati durante la produzione una forma, una superficie o un disegno particolari che ne determinano la funzione in misura maggiore della sua composizione chimica

BIBLIOGRAFIA

1. https://ec.europa.eu/italy/news/20171010_incentivi_ue_industria_batterie_it
2. http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics/it&oldid=365651
3. C. Di Bari, "Aspetti di sicurezza di sistemi di accumulo ad alta temperatura e al litio-ione per applicazioni nelle reti elettriche", RdS/ PAR2013/192. Settembre 2014
4. M. Schiavetti, T. Pini, F. D'Errico, M. Carcassi: "Definizione della procedura di analisi di rischio su Sistemi di Accumulo Stazionario realizzati con tecnologie al sodio ad alta temperatura (sodio-zolfo): studi preliminari". Report RdS/PAR2016/173. Settembre 2017
5. <http://www.enea.it/it/seguici/events/sicurezza-e-prevenzione-dei-rischi-di-incendio/workshop-insieme-per-rafforzare-la-sicurezza-e-la-prevenzione-dei-rischi-di-incendio-ed-esplosione-sicurezza-dei-sistemi-di-accumulo-elettrochimico>