



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione chimico-fisica di effluenti gassosi e particolato aereodisperso derivanti da sistemi di accumulo elettrochimico nelle condizioni di uso, manipolazione e funzionamento anomalo

A. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna, L. Farina

CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DI EFFLUENTI GASSOSI E PARTICOLATO AEREODISPERSO DERIVANTI
DA SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO NELLE CONDIZIONI DI USO, MANIPOLAZIONE E
FUNZIONAMENTO ANOMALO

A. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna, L. Farina (Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: C5. Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Studio dei fenomeni di invecchiamento, sicurezza e second life

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Caratterizzazione chimico-fisica di effluenti gassosi e particolato aereodisperso derivanti da sistemi di accumulo elettrochimico nelle condizioni di uso, manipolazione e funzionamento anomalo”*

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

Responsabile scientifico Dipartimento di Chimica – Sapienza Università di Roma: Alessandro Bacaloni

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 RASSEGNA BIBLIOGRAFICA.....	5
3 PROVE DI ESPOSIZIONE A FIAMMA DI CELLE EIG-CO20.....	5
3.1 ANALISI SEM-EDS DI CELLE EIG-CO20 DOPO PROVE DI ESPOSIZIONE A FIAMMA.....	9
4 SWELLING DI UNA CELLA EIG-CO20 (PAR 2017 “TECNICHE DI IMAGING PER LA CARATTERIZZAZIONE DELL’INVECCHIAMENTO DELLE CELLE LITIO-IONE”).....	13
4.1 SCARICA DELLA CELLA EIG-CO20 RIGONFIA.....	14
4.2 CAMPIONAMENTO E ANALISI DI GAS E VAPORI RILASCIATI DA UNA CELLA EIG-CO20 RIGONFIA.....	15
4.3 APERTURA DELLA CELLA EIG-CO20 RIGONFIA.....	19
4.4 ANALISI SEM-EDS DELLA CELLA EIG-CO20 RIGONFIA.....	21
5 ANALISI XRD DEI MATERIALI CATODICI DI CELLE EIG-CO20.....	25
6 CONCLUSIONI.....	27
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	28
APPENDICE: CURRICULA DEI COMPONENTI IL GRUPPO DI STUDIO.....	31

Sommario

Il progetto complessivo fa riferimento a diversi tipi di prove per studiare la vulnerabilità e i punti deboli delle batterie litio-ione e come esse reagiscono in tre diverse condizioni di abuso: termico, meccanico ed elettrico. Mediante l'abuso meccanico si mira a valutare la robustezza e la sicurezza di una batteria in caso di impatto con oggetti esterni, piegatura, foratura, eccetera. Mentre mediante l'abuso elettrico si ha come fine quello di valutare le prestazioni di sicurezza della batteria ossia analizzando l'attivazione dei dispositivi di sicurezza all'interno del sistema Litio-ione, come per esempio il BMS o il CID, i quali sono dispositivi di interruzione a livello della cella che limitano o interrompono il passaggio di corrente. Infine, mediante l'abuso termico si tende a valutare i cambiamenti del pacco batteria derivanti da cambiamenti estremi e repentini di temperatura, sino all'incendio.

Nelle prove ad oggi effettuate, si è proceduto alla caratterizzazione, con i metodi descritti nel testo, di una cella vergine (a completamento di prove effettuate nel PAR 2016, analisi XRD di materiali catodici) e dei residui di batterie sottoposte ad abuso termico.

La composizione di partenza delle batterie Li-ione e dei prodotti generati da abuso, accidentale o provocato, sino all'incendio o esplosione, è presa in esame da una serie di lavori pubblicati, consultati nelle fasi preliminari di questa ricerca. In realtà, le batterie oggetto di questi studi sono estremamente disomogenee fra loro e non sono pertanto reperibili dati e procedure operative confrontabili, che vadano dall'apertura delle celle, alla raccolta di campioni (nello stato aerodisperso o di residuo solido) alle tecniche analitiche o comunque valutative

L'analisi della cella vergine è servita come "punto zero" per poter stimare i cambiamenti conseguenti alle prove di abuso; naturalmente l'interesse specifico della ricerca è volta soprattutto alle procedure da adottare in sicurezza per la caratterizzazione sia delle batterie in normale uso che dei residui di batterie incendiate o danneggiate. I problemi di campionamento sono complessi poiché la disomogeneità dei campioni raccolti comporta un gran numero di analisi ma anche una incertezza ineliminabile sui risultati sia qualitativi (possibilità di contaminazioni da materiale estraneo) ma soprattutto quantitativi (alterazioni dei rapporti fra i componenti, anche per perdita di parte del materiale aerodisperso). Come detto, nel caso della cella vergine siamo ad una sorta di "punto zero", nella batteria incendiata siamo all'estremo di una serie di possibilità di "abuso", da studiare separatamente.

Questa è anche la ragione per cui nel gruppo di ricerca confluiscono competenze complementari, come visibile in appendice.

Nell'ambito del presente lavoro si presentano i risultati relativi alle analisi effettuate su residui provenienti da prove di esposizione a fiamma di celle EiG-C020. Per quanto riguarda l'analisi degli effluenti gassosi, essendo state le prove condotte in ambiente outdoor, è stato possibile solo verificare le condizioni di sviluppo degli effluenti gassosi. Su una cella dello stesso tipo sottoposta a prove di invecchiamento accelerate, a seguito delle quali ha mostrato *swelling*, è stato possibile effettuare il primo vero campionamento della fase aeriforme che può formarsi in condizioni di abuso.

1 Introduzione

In questo documento vengono presentate le attività di ricerca connesse all'Accordo di collaborazione relativo ad uno studio finalizzato all'analisi degli eventuali effluenti (gassosi e non) generati nel corso di prove di abuso – anche distruttive - condotte su sistemi di accumulo Litio-ione di diverse tipologie.

Lo scopo finale è di individuare e caratterizzare gli effluenti come sopra definiti sia in ambienti confinati (rappresentativi di situazioni professionali di prove per produzione, controllo qualità o recupero materiali; dello *storage* domestico di energia prodotta con fonti rinnovabili, dei locali accumulatori, ecc.) sia in ambienti semiconfinati, più plausibili in caso di occasionali abuso/incidente/distruzione delle celle.

2 Rassegna bibliografica

La revisione della rassegna bibliografica ha confermato le indicazioni già disponibili sulla composizione di partenza delle batterie Li-ione e sui prodotti generati da abuso, accidentale o provocato, sino all'incendio o esplosione. Il problema è che le batterie prese in esame sono di tipologia e dimensione estremamente variegata (spesso non di applicazione "automotive") e non ci sono procedure operative omogenee o paragonabili, che vadano dall'apertura delle celle, alla raccolta di campioni (nello stato aerodisperso o di residuo solido) alle tecniche analitiche o comunque valutative.

Gran parte dei lavori consultati (visibili in bibliografia) riferiscono composizioni semiquantitative degli aerodispersi prodotti da differenti prove di abuso che conducono ad incendio – ovvero a rottura catastrofica delle celle/batterie, principalmente CO₂, con contributi significativi di CO, C₂H₄ e H₂. Una percentuale minore di autori riferisce (in funzione delle diverse tipologie di celle e di abuso/danneggiamento) presenza di idrocarburi C₂ – C₄, di HF, NO, SO₂ e HCl, definendoli perlopiù "fumi" in modo erroneo, trattandosi di specie allo stato gassoso (si rammenta che per "fumi" va inteso particolato aerodisperso – aerosol – allo stato liquido o solido generato da combustioni anche incomplete). Per quanto riguarda fenomeni più "lievi" ovvero senza rottura catastrofica, come il rigonfiamento (*swelling*) o *venting*, sono molto poche le informazioni disponibili.

Inoltre, in genere non è presente una stima (comunque difficile da ottenere) anche approssimata delle concentrazioni di aerodispersi che si possono verificare in ambienti confinati, con connessa valutazione del rischio espositivo per le persone, siano esse occasionalmente o professionalmente esposte; anche le metodiche analitiche utilizzate appaiono perlopiù indirizzate alla determinazione di singoli prodotti di combustione, non direttamente collegabili ad effetti o situazioni rappresentative del complesso delle reazioni occorse.

Non si è riscontrata, ad ora, una altrettanto esauriente quantità di studi relativi alla generazione ed alla natura chimica dei residui solidi da prove di abuso o da incidenti; in realtà, l'interesse sarebbe duplice:

- dal punto di vista igienistico e ambientale (gli aerosol prodotti avrebbero potenziali effetti vuoi sugli esposti, più o meno accidentali, vuoi come ricaduta nell'ambiente, in modo più circoscritto dei prodotti gassosi ma eventualmente più concentrato);
- dal punto di vista delle metodiche di recupero/riciclaggio dei materiali (in questo caso, la bibliografia raccolta è abbondante, pur con tutte le differenziazioni sopra ricordate, ma sono scarsi i riferimenti ai rischi espositivi agli effluenti per gli operatori di queste attività).

3 Prove di esposizione a fiamma di celle EiG-C020

Per valutarne il comportamento al fuoco sono state effettuate prove di esposizione a fiamma di GPL di celle EiG-C020.

Le prove sono state realizzate in collaborazione con il personale del Nucleo Investigativo Antincendio del Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco e il personale ENEA, presso il Campo Prove Incendio di Capannelle, dove è stato allestito un braciere alimentato a GPL, dotato di un supporto per la posa della cella e vasca di contenimento (Figura 1).



Figura 1 Braciere a GPL per le prove di esposizione a fiamma.

Per motivi di sicurezza, le prove sono state materialmente eseguite da personale del CNVVF addestrato per la lotta incendio e munito dei necessari DPI. Brevemente, una volta posizionata la cella in osservazione sul supporto del braciere, viene accesa la fiamma così da determinare l'esposizione diretta della cella alla fiamma (Figura 2); l'erogazione del gas combustibile è poi interrotta appena è evidente la propagazione delle fiamme sulla cella.



Figura 2 Posizionamento sul braciere e innesco incendio di una cella EiG-C020.

Le prove di esposizione a fiamma sono state eseguite sia su singole celle cariche che su singole celle scariche, ma anche su un case contenente 48 celle elementari cariche. Durante le prove non si sono registrate esplosioni o eiezioni di materiali, ma si è notata l'emissione di fumi e gas infiammabili. La prova è stata ripetuta anche su una cella con una incisione sulla parte superiore; non si è notata alcuna anomalia di comportamento.

La singola cella carica ha sviluppato un incendio intenso e di breve durata (circa un minuto) con intensa emissione di fumi (Figura 3).



Figura 3 Prova di esposizione a fiamma di una cella EiG-C020 carica.

La singola cella scarica ha sviluppato un incendio poco intenso con emissione bassa ma costante di fumi. Il fenomeno ha avuto durata circa 7 minuti (Figura 4).



Figura 4 Prova di esposizione a fiamma di una cella EiG-C020 scarica.

Il case da 48 celle EiG-C020 ha sviluppato un incendio di grande intensità e durata, con abbondante produzione di fumi (Figura 5).



Figura 5 Prova di esposizione a fiamma di un case di 48 celle EiG-C020.

Per le singole celle si è atteso fino alla autoestinzione dell'incendio, mentre per il case è stato necessario provvedere con mezzi estinguenti.

Campioni di anodo, catodo e separatore polimerico sono stati prelevati dai residui delle celle cariche e scariche (Figura 6), per la successiva analisi microscopica.



Figura 6 Residui di celle EiG-C020 dopo prove di esposizione a fiamma.

3.1 Analisi SEM-EDS di celle EiG-C020 dopo prove di esposizione a fiamma

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti da celle EiG-C020 sottoposte a prove di esposizione a fiamma (§ 3), si è fatto ricorso alla tecnica di microscopia elettronica e microanalisi elementare SEM-EDS (Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) che fornisce informazioni sulla morfologia, sulla natura chimica e sulle proprietà di superficie e degli strati sottostanti di campioni allo stato solido.

Sono stati analizzati campioni di singole celle EiG-C020 cariche e scariche incendiate come descritto in § 3, prelevati da anodo, catodo e separatore polimerico. Dal punto di vista morfologico e chimico non si è evidenziata differenza tra i residui delle celle EiG-C020 cariche e scariche.

L'anodo di una cella EiG-C020 è costituito da una lamina di rame ricoperta da grafite. Dopo le prove di esposizione a fiamma, si osserva la presenza sulla superficie dell'elettrodo di frammenti di rame con dimensioni inferiori a $10\text{-}5\ \mu\text{m}$ (Figura 7, Figura 8).

Il catodo di una cella EiG-C020 è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, composta da un ossido di litio, nichel, manganese e cobalto. Dopo le prove di esposizione a fiamma, gli agglomerati di cobaltite appaiono non più fermamente adesi alla superficie dell'elettrodo, facilitandone la eventuale presenza in fase aerosol considerate anche le dimensioni generalmente inferiori a $10\ \mu\text{m}$ (Figura 9, Figura 10).

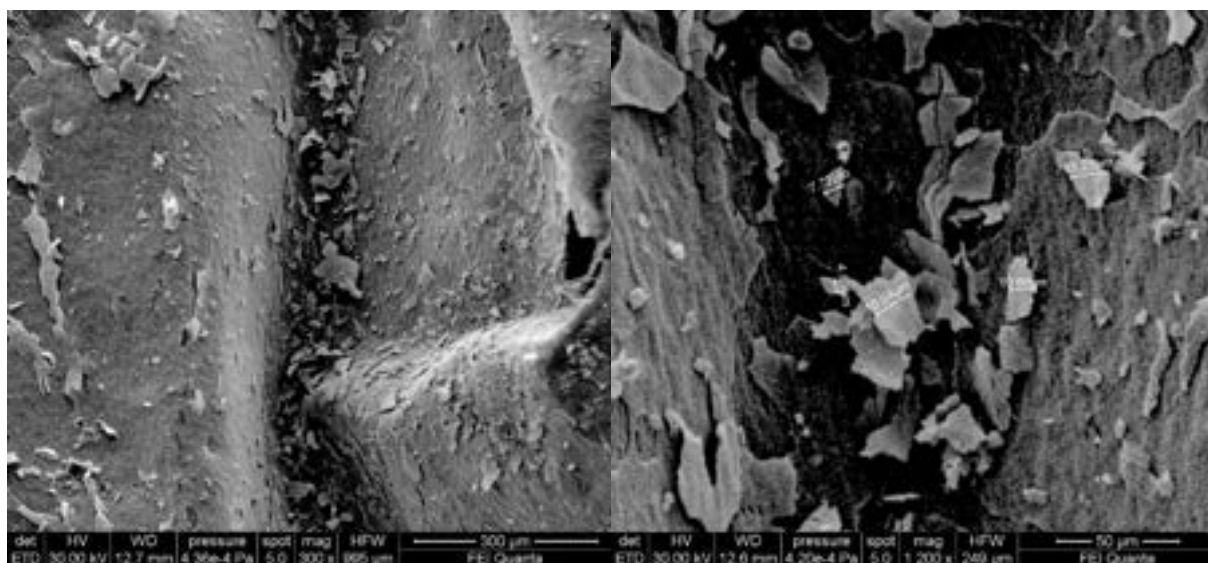


Figura 7 Anodo della cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD.

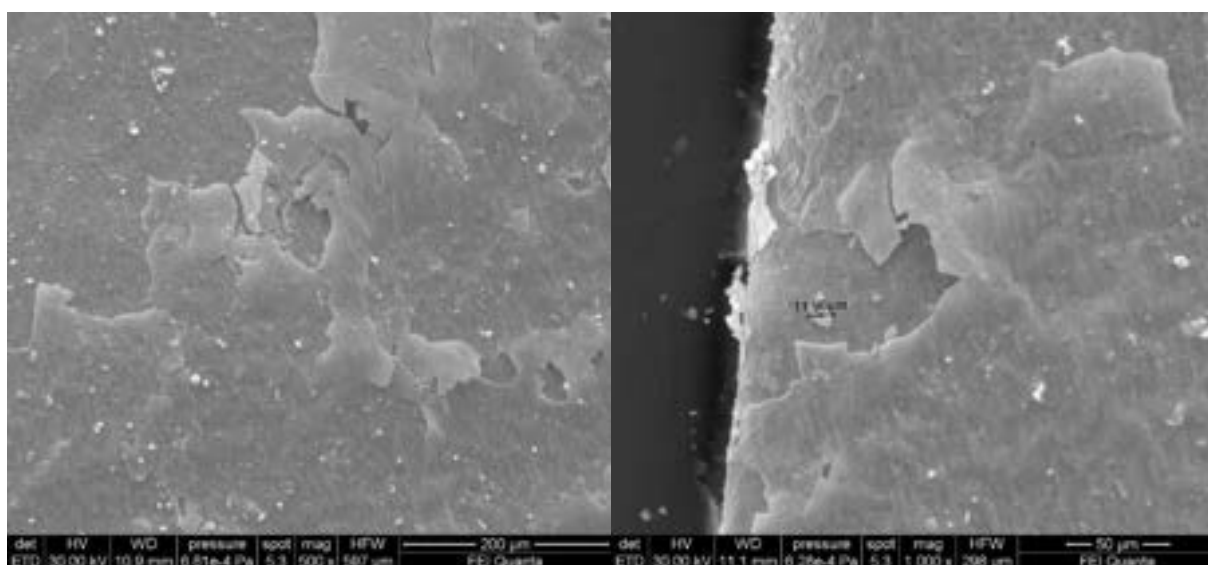


Figura 8 Anodo della cella EiG-C020 scarica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD.

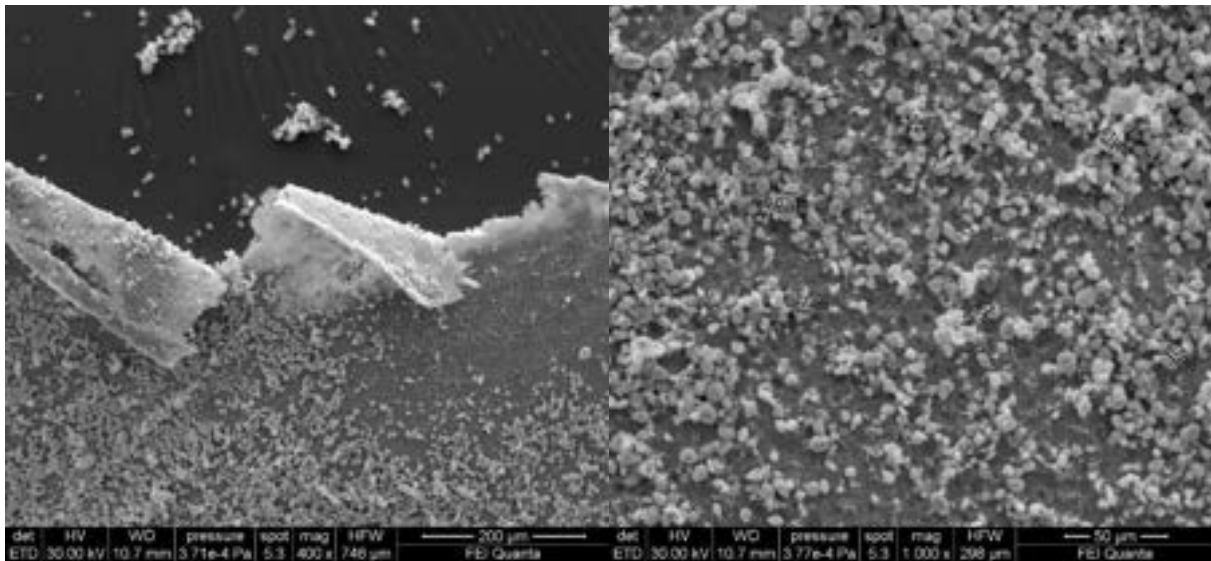


Figura 9 Catodo della cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD.

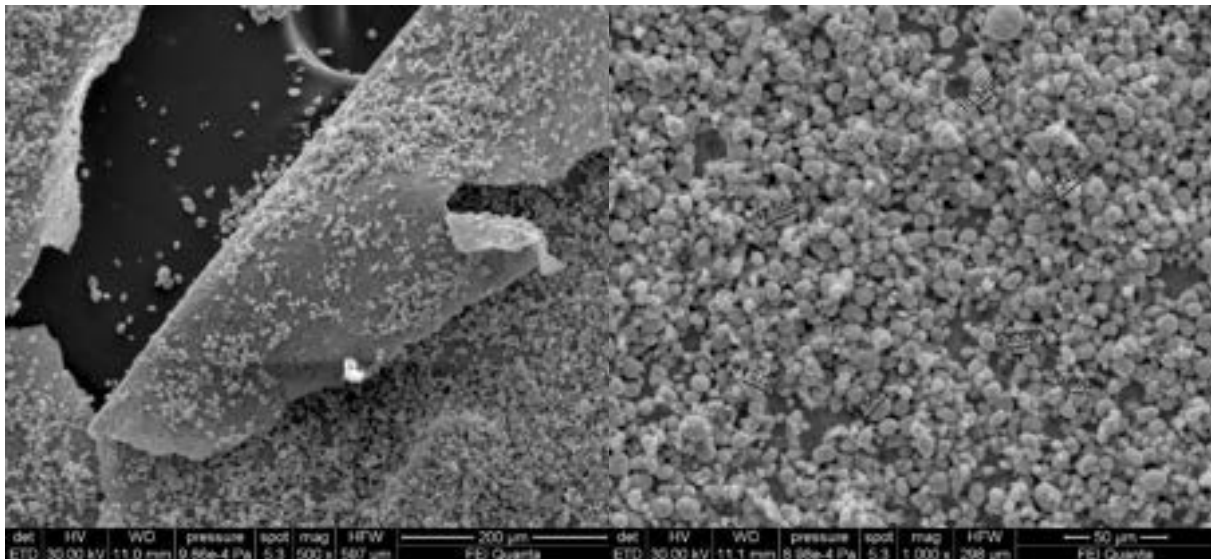


Figura 10 Catodo della cella EiG-C020 scarica dopo prova di esposizione a fiamma . Immagini SEM-ETD.

Dall'analisi microscopica degli agglomerati di cobaltite si nota la presenza aggiuntiva di tracce di alluminio e fluoro, oltre agli elementi costituenti la cobaltite stessa (Figura 11, Figura 12).

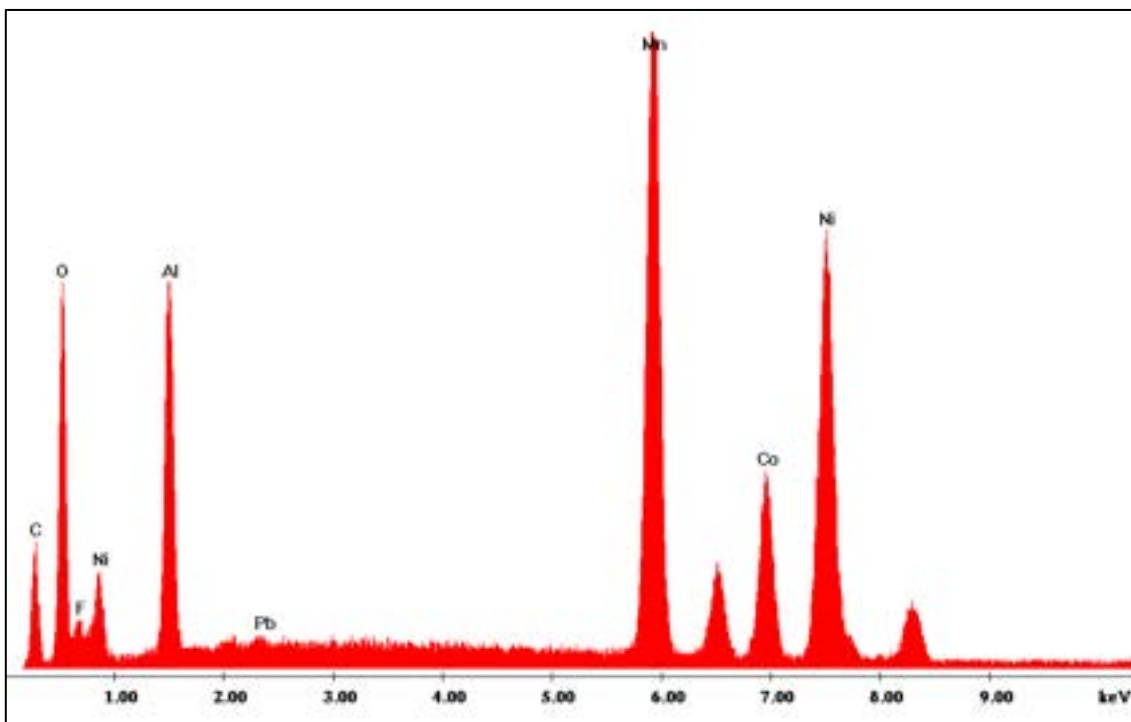


Figura 11 Materiale catodico (cobaltite) di una cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Analisi microscopica SEM-EDS.

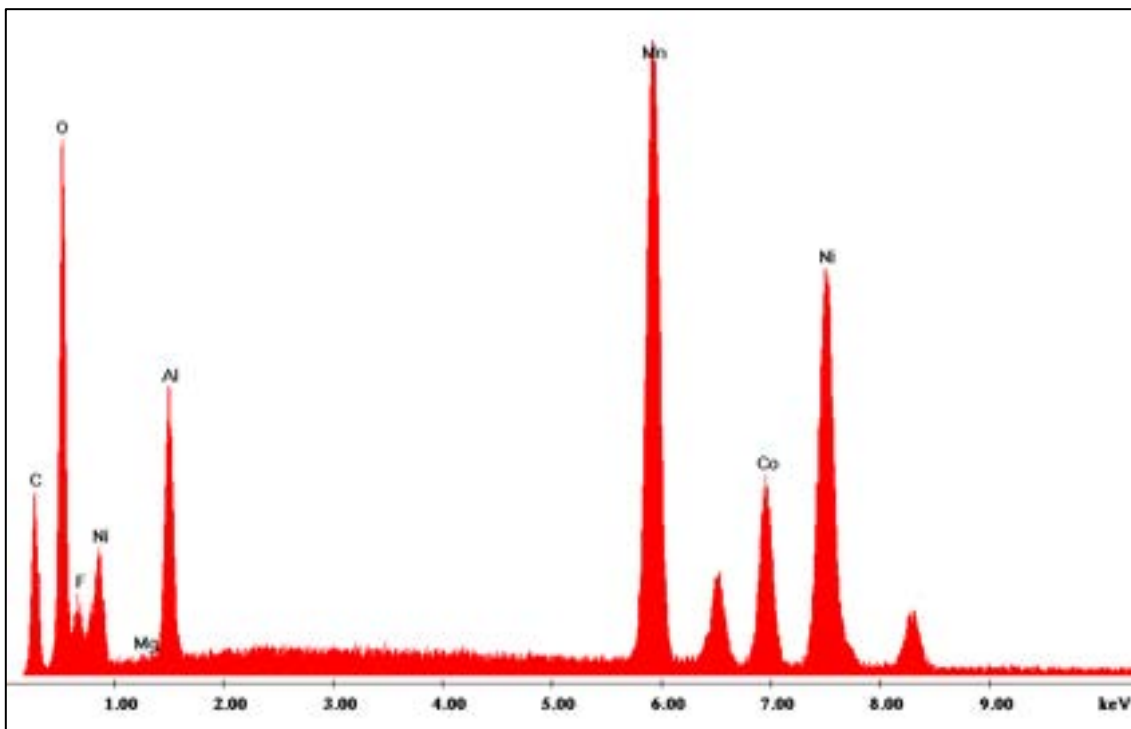


Figura 12 Materiale catodico (cobaltite) di una cella EiG-C020 scarica dopo prova di esposizione a fiamma. Analisi microscopica SEM-EDS.

Sulla superficie del separatore polimerico di una cella EiG-C020 carica sottoposta a prova di esposizione a fiamma, si nota la presenza di agglomerati di cobaltite, confermando la perdita di adesione di quest'ultima sul corrispondente elettrodo (Figura 13, Figura 14).

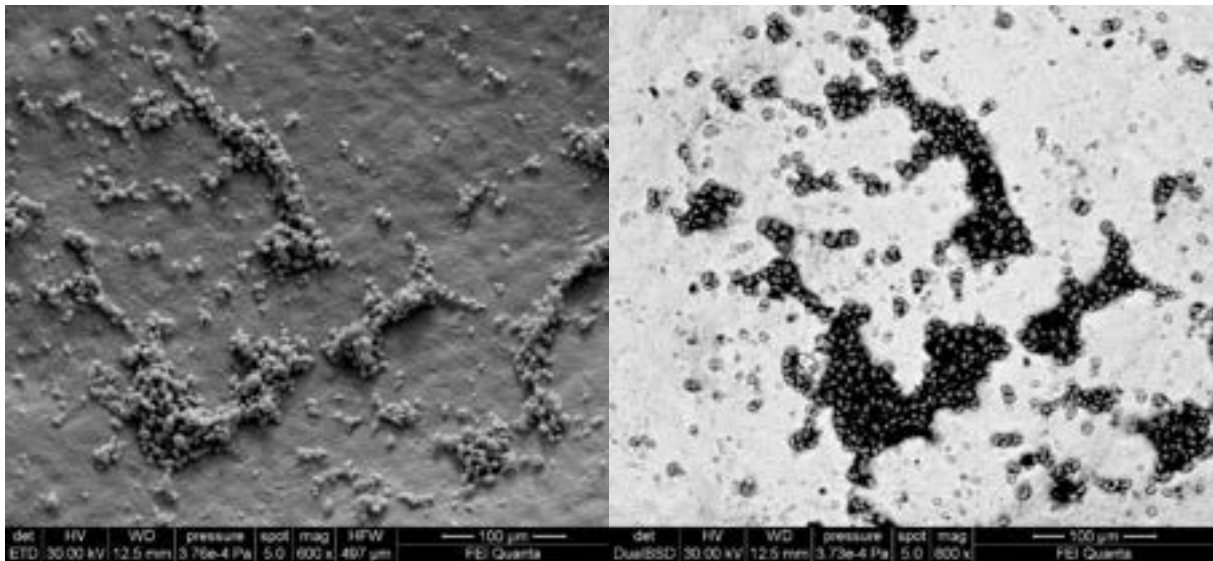


Figura 13 Separatore polimerico di una cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

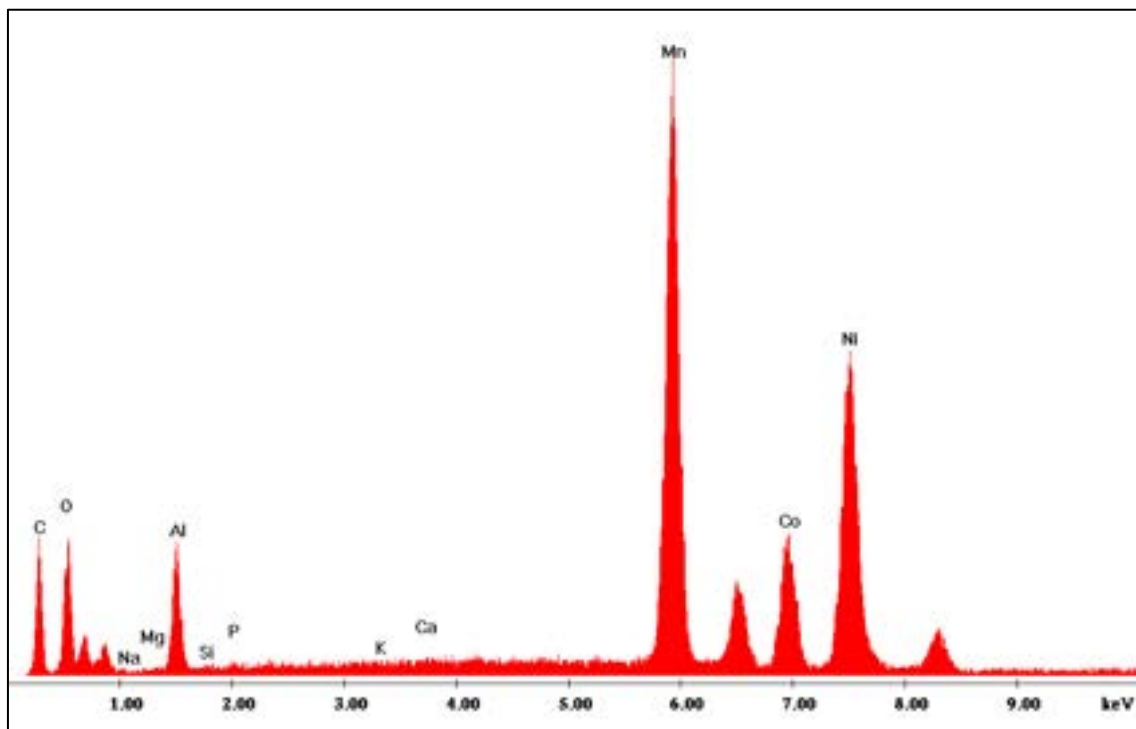


Figura 14 Residui (agglomerati di cobaltite) presenti sulla superficie del separatore polimerico di una cella EiG-C020 carica dopo prova di esposizione a fiamma. Analisi microscopica SEM-EDS.

4 Swelling di una cella EiG-C020 (PAR 2017 “Tecniche di Imaging per la caratterizzazione dell’invecchiamento delle celle Litio-Ione”)

Una cella EiG-C020 di capacità nominale 20 Ah, dichiarata a metà vita (quindi precedentemente sottoposta a cicli di carica e scarica) ci è stata consegnata per l’apertura in condizioni di sicurezza e la sua caratterizzazione, ma risultava evidente la formazione di gas interno, dal rigonfiamento dell’involucro del contenitore.

Una cella EiG-C020 rigonfiata (Figura 15), può essere considerata una cella che ha subito un qualche tipo di abuso durante il suo utilizzo risultante in quello che viene denominato “swelling”, pertanto si riportano a seguire i risultati ottenuti nell’ambito del progetto PAR 2017 (citato) che hanno riguardato la caratterizzazione, tra le altre, di una cella fine vita visibilmente rigonfiata.



Figura 15 Cella EiG-C020 rigonfia.

4.1 Scarica della cella EiG-C020 rigonfia

La cella EiG-C020 rigonfia è stata scaricata con la procedura messa a punto in precedenza, ottimizzata su una cella EiG-C020 vergine. (PAR 2016 “Sistemi di accumulo litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico-analitica di sostanze chimiche residue da prove di abuso)

In breve, la cella è stata portata a una temperatura di 15 °C e scaricata dalla tensione a circuito aperto fino a un potenziale di 2,8 V vs Li+/Li, con un regime di corrente costante pari a 0,35 A, con l’apparecchiatura e secondo il diagramma riportato in Figura 16 e in Figura 17.



Figura 16 Dispositivo di scarica della cella EiG-C020 rigonfia.

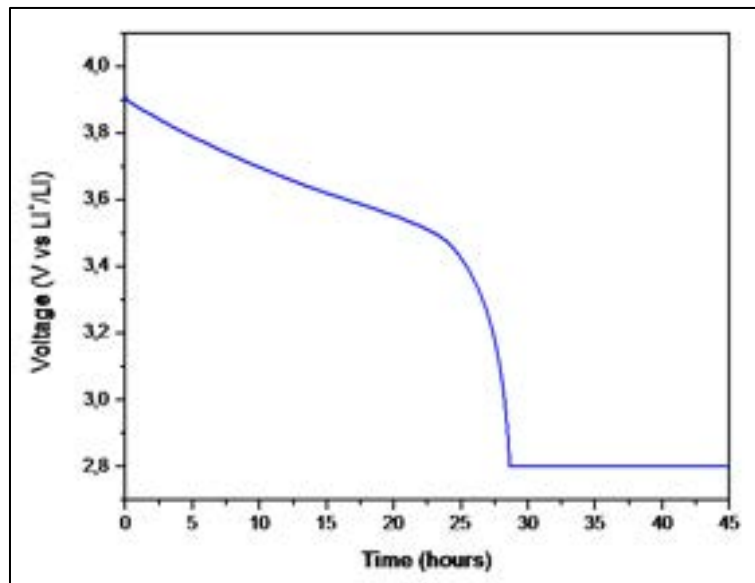


Figura 17 Profilo di potenziale della curva di scarica della cella EiG-C020 rigonfia.

4.2 Campionamento e analisi di gas e vapori rilasciati da una cella EiG-C020 rigonfia

Per la cella EiG-C020 rigonfia si è provveduto a campionare ed analizzare i gas e vapori rilasciati e rimasti intrappolati dentro alla coffee bag prima di aprirla.

Per le procedure di campionamento e analisi la cella è stata preventivamente scaricata. La scarica è stata eseguita a corrente costante secondo le modalità citate in §4.1 e le procedure di campionamento sono state realizzate sotto cappa nel laboratorio di sicurezza del Dipartimento di Chimica.

I gas e i vapori sviluppati all'interno della cella sono stati campionati con una siringa da gas, perforando l'involucro esterno in prossimità del polo positivo (Figura 18).



Figura 18 Campionamento di gas e vapori sviluppati nella cella EiG-C020 rigonfia.

Durante le operazioni si è prodotta una scintilla con sviluppo locale di calore che ha parzialmente fuso l'ago (in acciaio) della siringa stessa (Figura 19). I vapori prelevati dalla cella (in aliquote da 500 μ L) sono stati inseriti in Headspace Vial da 10 mL con tappo in teflon.



Figura 19 Ago della siringa da gas usata per il campionamento.

Per l'analisi dei gas e dei vapori rilasciati dalla cella EiG-C020 rigonfia, si è impiegata la tecnica analitica GC-MS (gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa) che permette l'identificazione e la quantificazione di componenti in fase vapore e/o gassosa di una miscela complessa.

Per l'analisi si è impiegato un GC-MS della Agilent Technologies 6890/5973 equipaggiato con colonna VOCOL™ della Supelco (60 m x 0,258 mm x 1,5 μm) alle condizioni riportate in Tabella 1.

Tabella 1 Condizioni strumentali per l'analisi GC-MS.

Parametri Iniettore	
Volume di iniezione	100 μL
Temperatura di iniezione	200 °C
Modalità iniezione	Splitless
Parametri Gascromatografo	
Temperatura iniziale	35°C
Tempo iniziale	5 min
Rampa	5 °C/min
Temperatura finale	130 °C
Tempo finale	5 min
Durata corsa	29 min
Parametri Spettrometro di massa	
Solvent delay	6,10 min
Ionizzazione	Elettronica 70 eV
Temperatura sorgente	230 °C
Temperatura quadrupolo	200 °C
Modalità acquisizione	SCAN
Intervallo masse	14-200 amu

Dall'analisi condotta sono stati identificati 6 composti organici volatili: metilformato, etilformato, metilacetato, dimetilcarbonato, etilmetilcarbonato e dietilcarbonato. In Figura 20 è mostrato il TIC (cromatogramma di corrente ionica totale) ottenuto dall'analisi GC-MS e in Tabella 2 sono elencate le sostanze riconosciute e le relative classificazioni GHS/CLP.

Tali composti sono ascrivibili a evaporazione e decomposizione dei solventi presenti nella cella; è noto che il dimetilcarbonato viene utilizzato in miscela con il carbonato di etilene per produrre soluzioni non acquose di elettroliti usate proprio nelle batterie al litio.

Tra i composti più altobollenti, il dimetilcarbonato e l'etilmetilcarbonato sono classificati in base al CLP come altamente infiammabili (Flam Liq 2; H225), mentre il dietilcarbonato è classificato come infiammabile (Flam Liq 3; H226), in grado di causare irritazioni della pelle (Skin Irrit 2; H315), severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319) e irritazioni delle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). Il metilformato è classificato come infiammabile (Flam Liq 1; H224), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), nocivo se ingerito (Acute Tox; H302), nocivo se inalato (Acute Tox 4; H332), può causare irritazione alle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). L'etilformato è altamente infiammabile (Flam Liq 2; H225), nocivo se ingerito (Acute Tox; H302), nocivo se inalato (Acute Tox 4; H332), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), può causare irritazione alle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). Il metilacetato è altamente infiammabile (Flam Liq 2; H225), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), può causare sonnolenza e vertigini (STOT SE 3; H336).

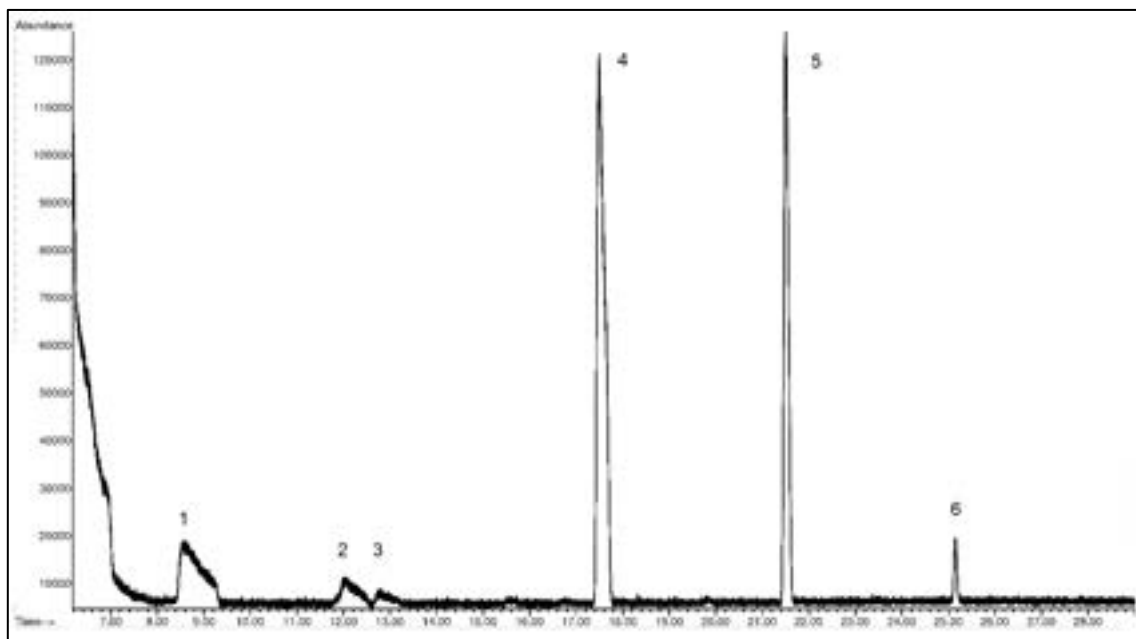
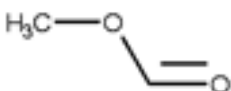

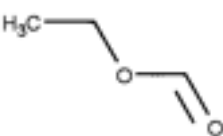

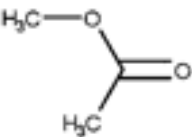

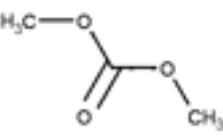

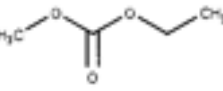

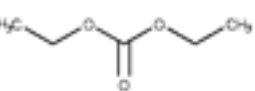



Figura 20 TIC ottenuto dall'analisi GC-MS dei vapori campionati nella cella EiG-C020 rigonfia.

1) metilformato; 2) etilformato; 3) metilacetato; 4) dimetilcarbonato; 5) etilmetilcarbonato; 6) dietilcarbonato.

Tabella 2 Sostanze riconosciute nei vapori campionati nella cella EiG-C020 rigonfia.

Sostanza	CAS EC	Molecola	Formula	PM	GHS	CLP
Metilformato	107-31-3 203-481-7		C ₂ H ₄ O ₂	60,05		H224 H319 H302 H335 H332
Etilformato	109-94-4 203-721-0		C ₃ H ₆ O ₂	74,08		H225 H302 H319 H332 H335
Metilacetato	79-20-9 201-185-2		C ₃ H ₆ O ₂	74,08		H225 H319 H336
Dimetilcarbonato	616-38-6 210-478-7		C ₃ H ₆ O ₃	90,08		H225
Etilmetilcarbonato	623-53-0 433-480-9		C ₄ H ₈ O ₃	104,10		H225
Dietilcarbonato	105-58-8 203-311-1		C ₅ H ₁₀ O ₃	118,13		H226 H319 H335

4.3 Apertura della cella EiG-C020 rigonfia

Dopo il campionamento di gas e vapori, la cella EiG-C020 rigonfia è stata aperta con la procedura messa a punto in precedenza, ottimizzata su una cella EiG-C020 vergine. (PAR 2016 già citato)

In breve, l'apertura è stata eseguita in un glove-box chiuso, ad atmosfera controllata (Ar 1,2 mbar; $\text{O}_2 < 1$ ppm; $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm) priva di ossigeno e acqua per evitare reazioni esotermiche o esplosive con i materiali interni alla cella, utilizzando strumenti per il taglio in ceramica (Figura 21).

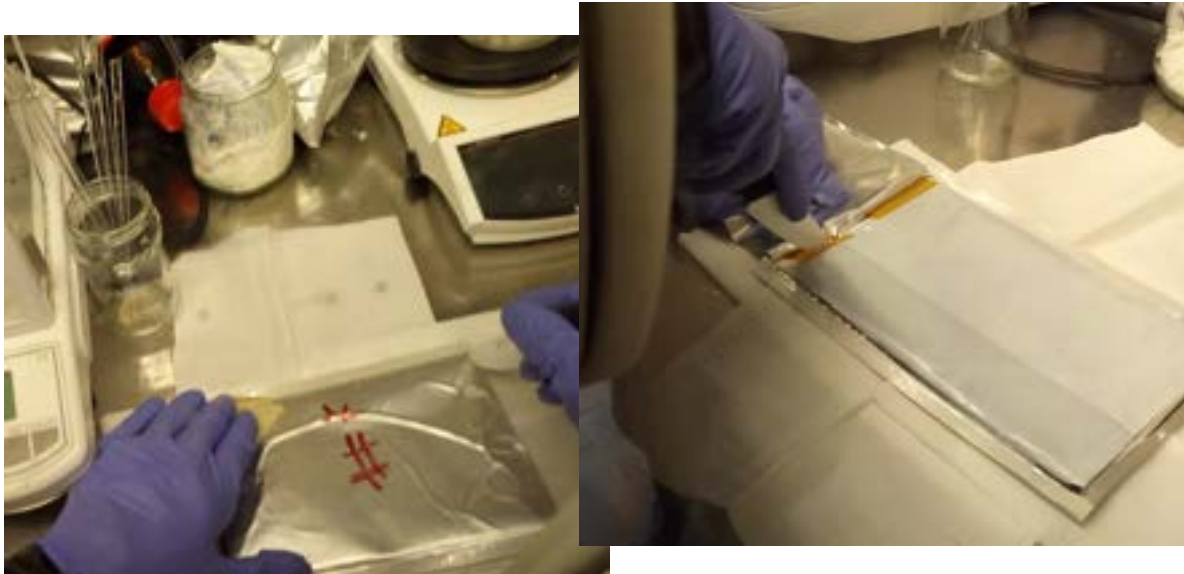


Figura 21 Apertura delle celle EiG-C020 nel glove-box.

La cella si presenta costituita da 39 elettrodi (rame-alluminio-rame) posti a fisarmonica, separati da un film polimerico (Figura 22).



Figura 22 Cella EiG-C020 aperta, estratta dalla sua coffee bag.

A prima vista i catodi non sembrano mostrare particolari modificazioni rispetto a una cella vergine (Figura 23) (PAR 2016 già citato), mentre i separatori polimerici (Figura 24) e soprattutto gli anodi (Figura 25) sono visibilmente alterati.

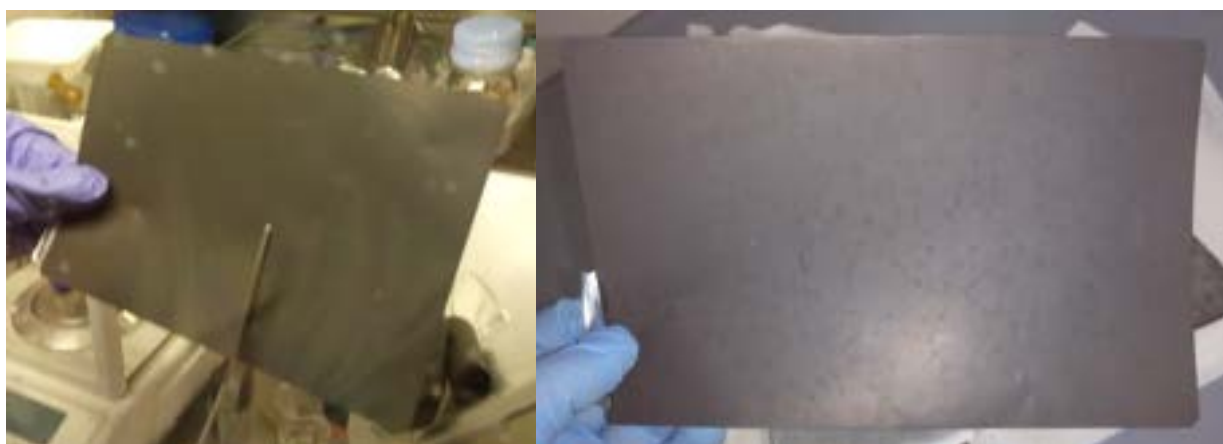


Figura 23 Catodo una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e rigonfia (destra).



Figura 24 Separatore polimerico di una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e rigonfia (destra).

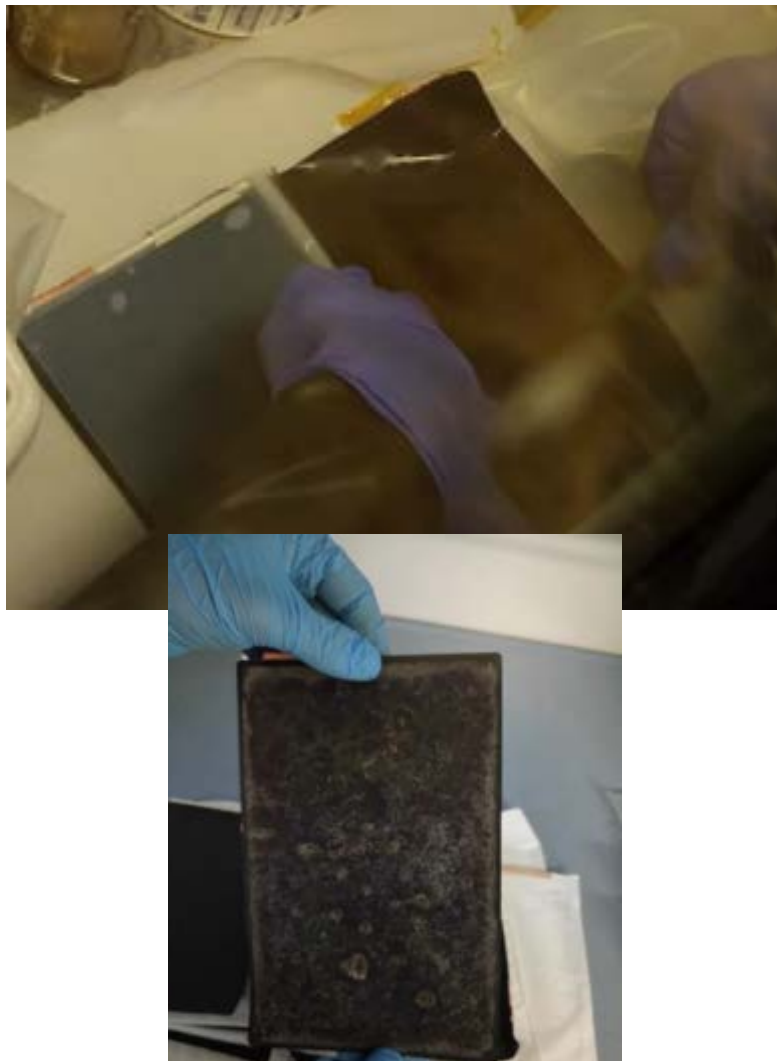


Figura 25 Anodo di una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e rignonfia (destra).

In particolare, appare molto più alterato l'anodo relativo alla cella EiG-C020 rignonfia rispetto a una EiG-C020 fine vita (Figura 26).

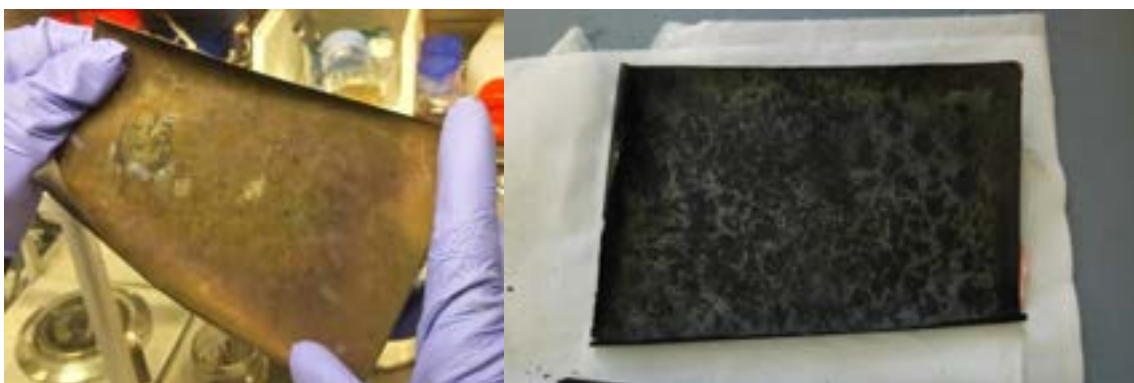


Figura 26 Anodo di una cella EiG-C020 fine vita (sinistra) e rignonfia (destra).

4.4 *Analisi SEM-EDS della cella EiG-C020 rignonfia*

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti dalla cella EiG-C020 rignonfia, si è fatto ricorso alla tecnica di microscopia elettronica e microanalisi elementare SEM-EDS ((Scanning Electron Microscope – Energy

Dispersive X-Ray Spectrometry) che fornisce informazioni sulla morfologia, sulla natura chimica e sulle proprietà di superficie e degli strati sottostanti di campioni allo stato solido.

Sono stati analizzati campioni della cella EiG-C020 rigonfia, prelevati da anodo, catodo e separatore polimerico relativi al primo strato di elettrodi e a strati centrali, subcampionando sia la parte centrale del singolo elettrodo che la parte più vicina al bordo.

Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm prelevati in diversi punti della cella EiG-C020 rigonfia, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

L'anodo è costituito da una lamina di rame ricoperta da grafite. La superficie dell'anodo, che già ad occhio nudo appariva visibilmente modificata, mostra la presenza di residui granulosi distribuiti omogeneamente (Figura 27), dall'aspetto molto diverso rispetto ai residui osservati sulla superficie dell'anodo di una cella EiG-C020 a fine vita, residui assenti sulla superficie di una cella EiG-C020 vergine. Gli elementi più abbondanti sono risultati ossigeno, fosforo, zolfo e fluoro (Figura 28).

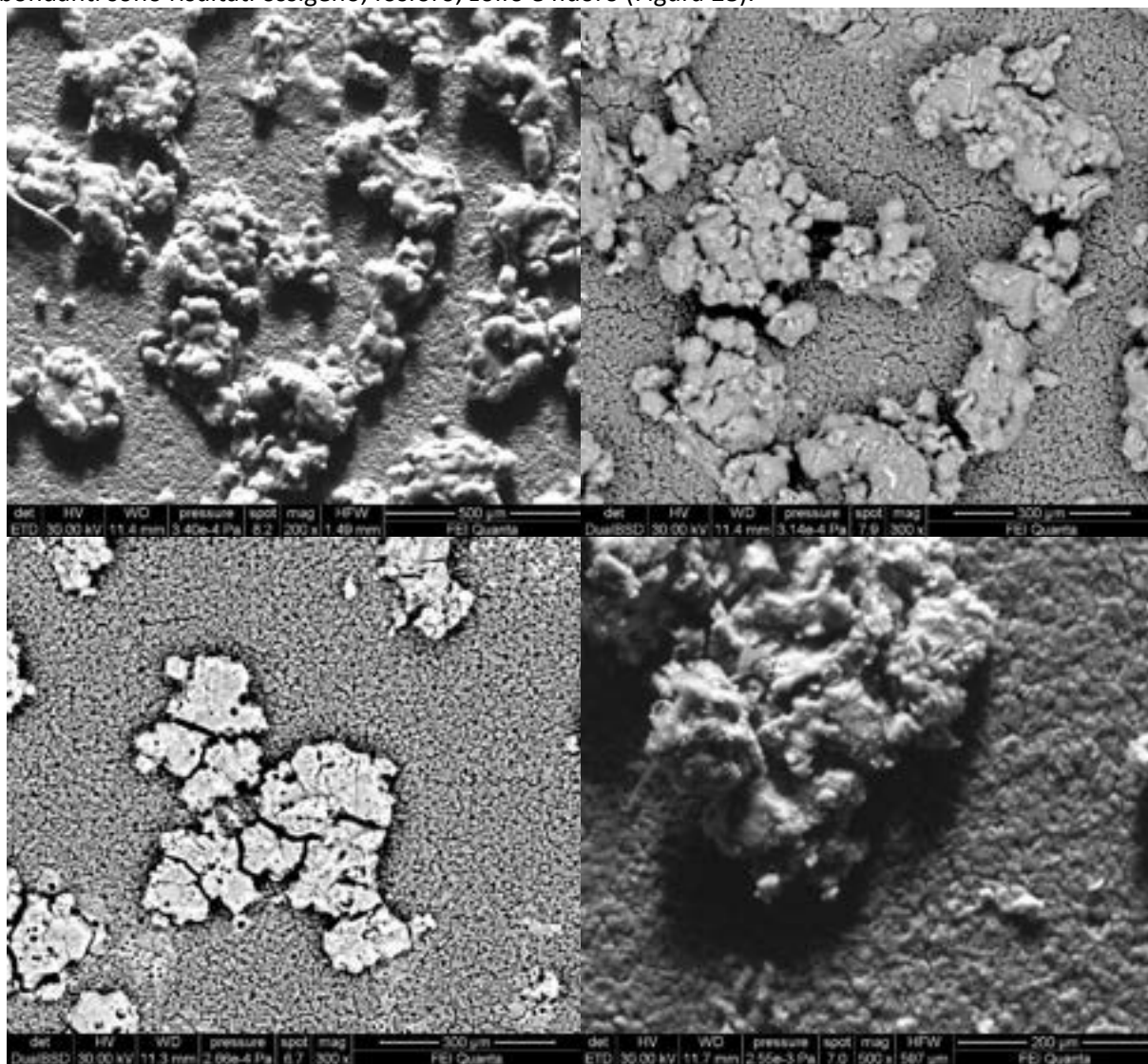


Figura 27 Anodo della cella EiG-C020 rigonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

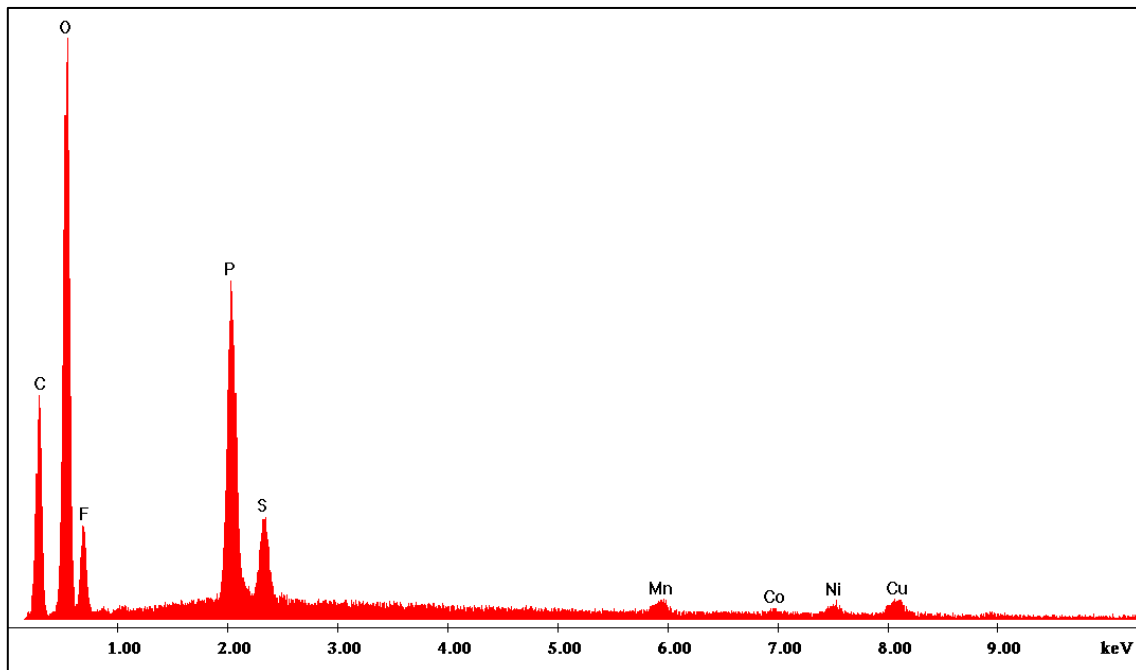


Figura 28 Residui presenti sulla superficie dell'anodo della cella EiG-C020 rigonfia.
Analisi microscopica SEM-EDS.

Il catodo è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici con dimensioni massime dell'ordine di 10-15 μm . La superficie del catodo della cella EiG-C020 rigonfia (Figura 29) appare sostanzialmente analoga a quella di una cella EiG-C020 vergine e di una cella EiG-C020 a fine vita.

Dall'analisi microscopica si nota la presenza aggiuntiva di tracce di alluminio, fosforo, fluoro e zolfo, oltre ai componenti costituenti la cobaltite (manganese, nichel, cobalto e ossigeno) (Figura 30).

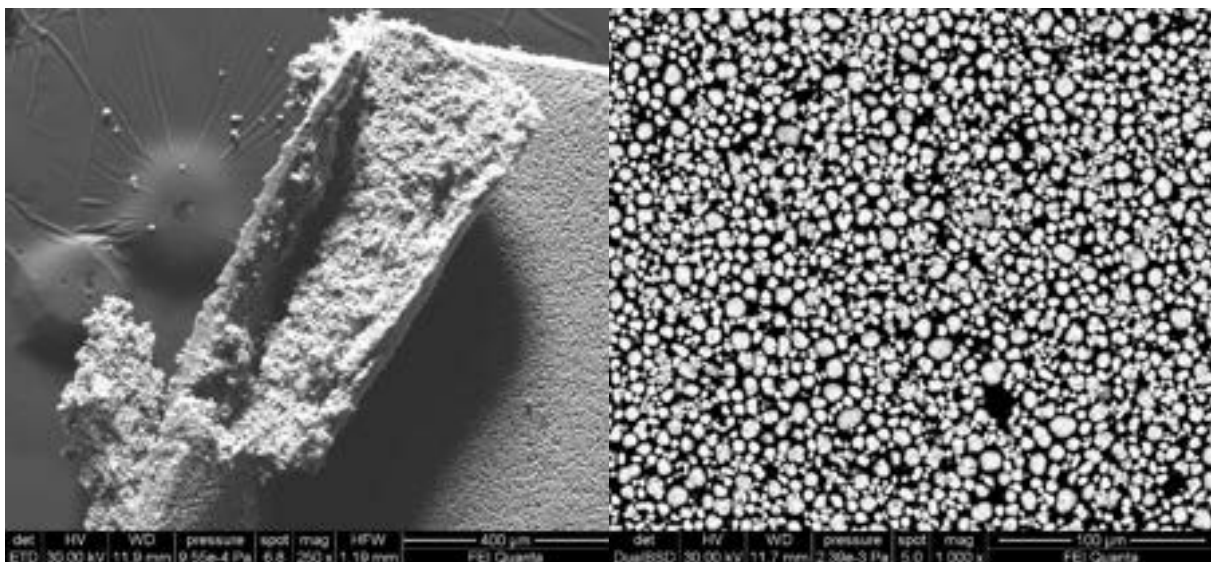


Figura 29 Catodo della cella EiG-C020 rigonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

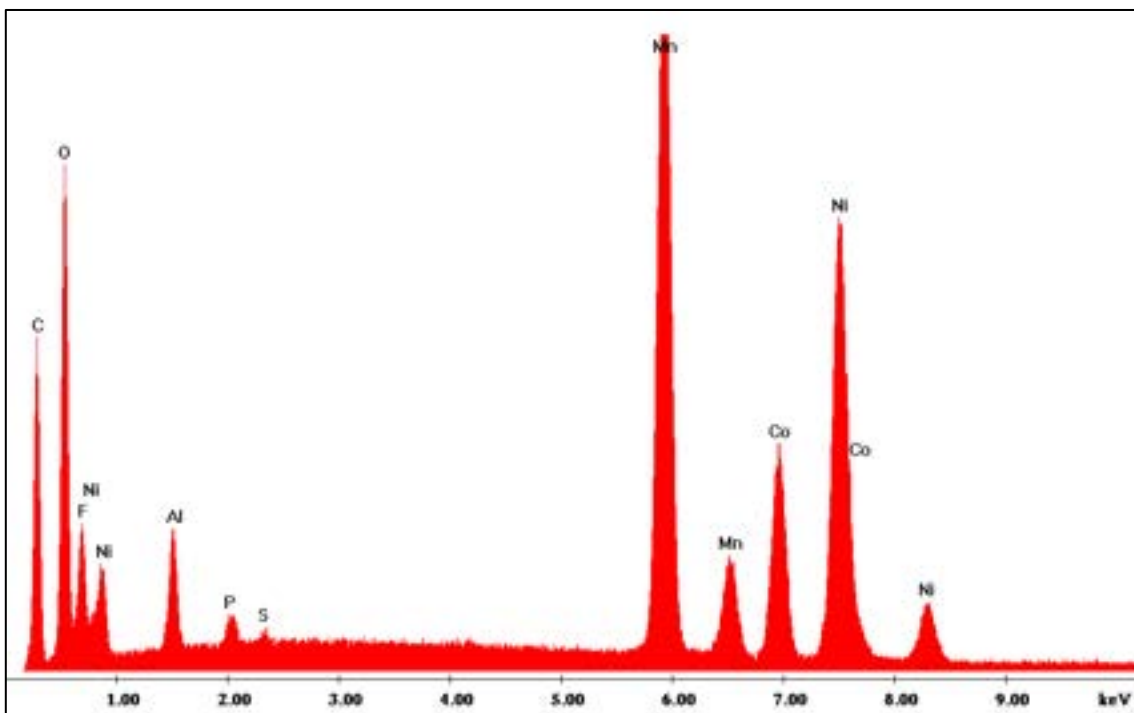


Figura 30 Materiale catodico (cobaltite) della cella EiG-C020 rignonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

Sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 rignonfia, si nota la presenza di residui a base di ossigeno, fosforo, fluoro e zolfo, con le stesse abbondanze relative dei residui presenti sulla superficie dell’anodo (Figura 31, Figura 32). Residui non rilevati nel caso di una cella EiG-C020 vergine e decisamente più abbondanti dei residui presenti sul separatore polimerico di una cella EiG-C020 a fine vita.

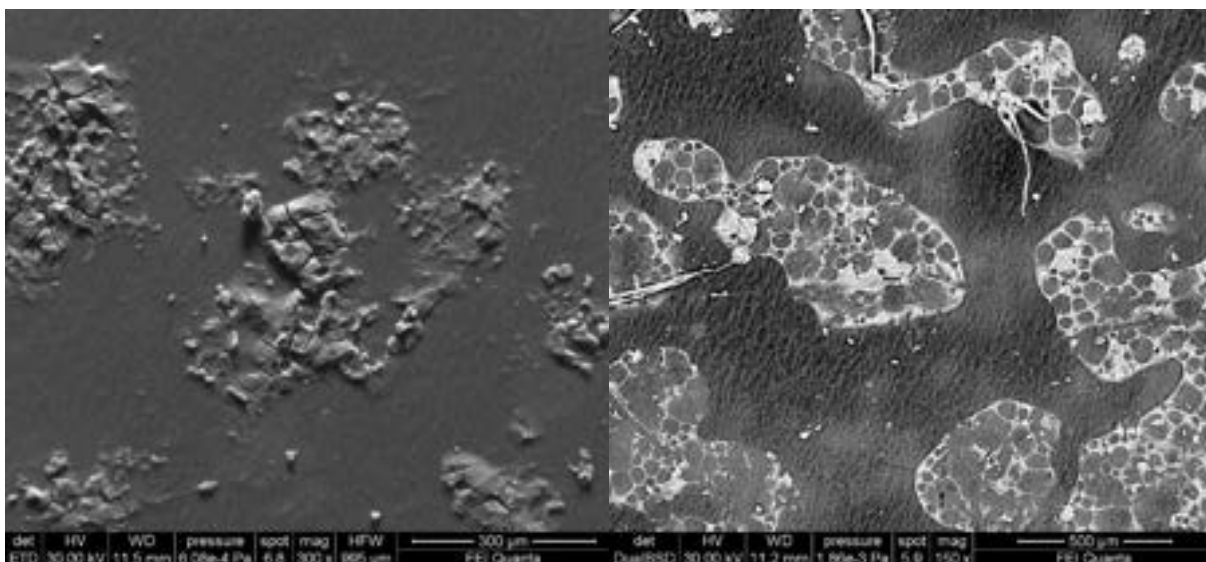


Figura 31 Separatore polimerico della cella EiG-C020 rignonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

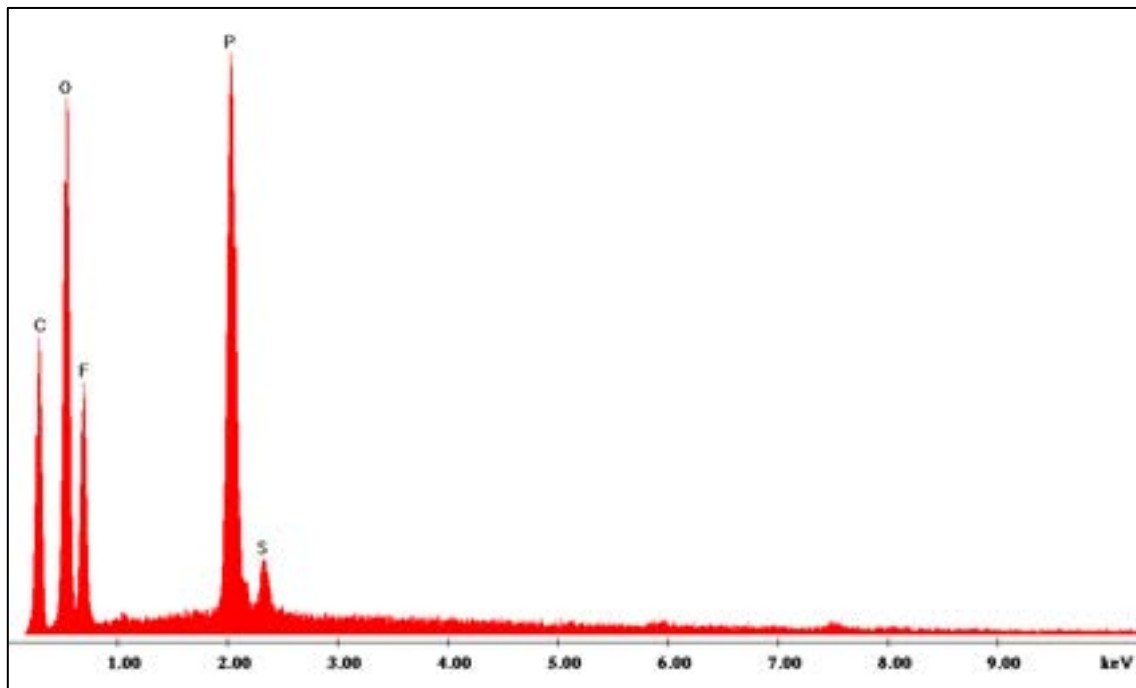


Figura 32 Residui presenti sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 rigonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

5 Analisi XRD dei materiali catodici di celle EiG-C020

Materiali catodici di celle EiG-C020, dopo apertura in atmosfera di Argon, sono stati campionati per l'analisi di diffrazione di raggi X (XRD). Sono stati messi a confronto materiali catodici prelevati da una cella EiG-C020 vergine, da una cella EiG-C020 a fine vita e una cella EiG-C020 a metà vita rigonfia.

L'analisi XRD è stata realizzata all'aria su un campione di circa 6cm^2 della lamina catodica, utilizzando un diffrattometro Rigaku Ultima+ munito di una sorgente radiante $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) e una geometria θ - θ Bragg-Brentano. L'analisi è stata effettuata impostando una velocità di scansione di 1 grado/min, nell'intervallo $15^\circ < \theta < 90^\circ$ e acquisendo i segnali di diffrazione ogni $0,02^\circ$. La Figura 33 riporta i diffrattogrammi dei catodi delle tre celle.

L'analisi qualitativa delle fasi, effettuata tramite il software Qual X (qui non riportata), ha permesso di associare tutti i pattern di diffrazione alla fase cristallina trigonale del composto lamellare $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, con $x+y+z=1$. La diversa intensità riscontrata nei picchi di diffrazione dei tre materiali in Figura 33 indica una differente cristallinità, alterata dai cicli di vita della batteria.

Le dimensioni medie dei cristalliti sono state valutate attraverso l'analisi Rietveld, effettuata tramite il software Maud, e vengono riportate in Tabella 3.

Rispetto al materiale catodico della cella EiG-C020 dichiarata vergine, si ha una drastica riduzione nella dimensione media dei cristalliti nel campione proveniente dalla cella EiG-C020 a fine vita che non presentava rigonfiamento apparante. Questo evidenzia fenomeni di degrado strutturale (si veda anche la ridotta intensità dei picchi di diffrazione nella cella fine vita rispetto alla cella vergine), atteso in materiali sottoposti a cicli di carica e scarica e dovuto allo stress meccanico durante i processi di litiazione e delitiazione. Al contrario, il materiale catodico del campione proveniente dalla cella EiG-C020 a metà vita con evidenti fenomeni di rigonfiamento, presenta una maggiore cristallinità rispetto alla cella EiG-C020 vergine (si veda la maggiore intensità dei picchi di diffrazione e la dimensione media dei cristalliti nella cella rigonfia). Questo fenomeno, apparentemente ingiustificato, potrebbe essere ricondotto ad una aggregazione delle particelle del composto in seguito a surriscaldamento locale, plausibilmente legato ai processi esotermici di evoluzione di gas ("swelling" della cella).

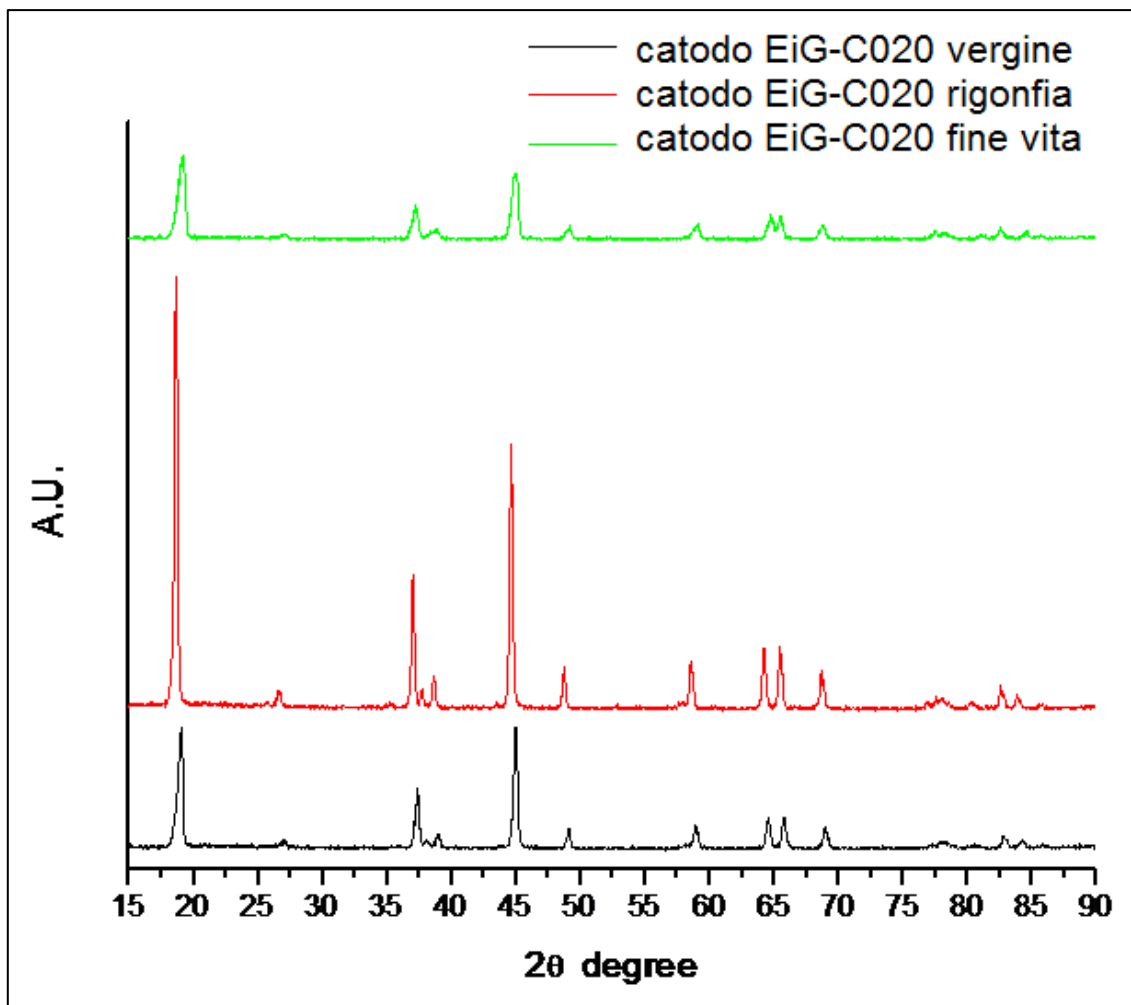


Figura 33 Diffrattogrammi di campioni catodici provenienti da celle EiG-C020 disassemblate.

Tabella 3 Dimensione media dei cristalliti, ottenuta dall'analisi dei diffrattogrammi in Figura 33.

CAMPIONE	Dimensione media dei cristalliti (nm)
Catodo – Cella EiG-C020 vergine	60,44(3)
Catodo – Cella EiG-C020 fine vita	35,47(6)
Catodo – Cella EiG-C020 rignonfia	104,50(1)

6 Conclusioni

I risultati ottenuti appaiono coerenti con gli scopi della ricerca e le tecniche analitiche utilizzate sono idonee al suo proseguimento; le informazioni ricavate permettono le osservazioni seguenti:

- si conferma la pericolosità dei residui di stress termici/combustione delle celle, in particolare si rileva la formazione di particelle di cobaltite non più adesa al catodo di dimensioni anche inferiori a 10 μm , potenzialmente aerodispersibili ed inalabili sino perlomeno a livello tracheobronchiale;
- la pericolosità è ovviamente anche legata alla natura chimica, vista la presenza ragguardevole di Co e Ni;
- l'evidenza di particelle parzialmente adese al residuo di supporto polimerico fa ipotizzare che questo bruciando possa contribuire all'aerodispersione delle stesse;
- anche all'anodo si rilevano particelle di Cu di dimensioni inferiori a 10 μm ;
- l'aumento, apparentemente ingiustificato, dei cristalliti del materiale catodico della cella con rigonfiamento potrebbe essere spiegato con il surriscaldamento locale che ha anche provocato lo sviluppo di vapori dei solventi altobollenti ("Swelling", PAR 2017 già citato).

L'attività da prevedere successivamente dovrebbe comprendere:

- valutazione igienistica dei dati ottenuti, con stima del rischio espositivo di addetti o consumatori, stesura di procedure per utilizzo e manutenzione in sicurezza delle batterie, per eventuali situazioni anomale o di emergenza, tutela della salute e sicurezza di operatori professionalmente esposti (fabbricanti, manutentori, addetti allo smaltimento, ecc.).

7 Riferimenti bibliografici

1. A. Bacaloni, M.A. Navarra, S. Insogna: PAR 2016 "Sistemi di accumulo litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico-analitica di sostanze chimiche residue da prove di abuso".
2. A. Bacaloni, M.A. Navarra, S. Insogna: PAR 2017 "Tecniche di Imaging per la caratterizzazione dell'invecchiamento delle celle Litio-ione".
3. R. Spotnitz, J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *J. Power Sources*. 113 (2003) 81–100. doi:10.1016/S0378-7753(02)00488-3.
4. E.P. Roth, C.C. Crafts, D.H. Doughty, J. McBreen, "Advanced technology development program for lithium-ion batteries : thermal abuse performance of 18650 Li-ion cells.", Albuquerque, NM, and Livermore, CA, 2004. doi:10.2172/918751.
5. Q. Wang, J. Sun, G. Chu, "Lithium Ion Battery Fire And Explosion", *Fire Saf. Sci.* 8 (2005) 375–382. doi:10.3801/IAFSS.FSS.8-375.
6. S.-W. Eom, M.-K. Kim, I.-J. Kim, S.-I. Moon, Y.-K. Sun, H.-S. Kim, "Life prediction and reliability assessment of lithium secondary batteries", *J. Power Sources*. 174 (2007) 954–958. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.208.
7. P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, G. Marlair, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5271–5280. doi:10.1039/C1EE02218K.
8. A.W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler, V. Hacker, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", *RSC Adv.* 4 (2014) 3633–3642. doi:10.1039/C3RA45748F.
9. F. Larsson, B.-E. Mellander, "Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells", *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1611–A1617. doi:10.1149/2.0311410jes.
10. N. Ponchaut, F. Colella, K. Marr, Q. Horn, "Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems Single Cell Failure", in: *Battcon International Stationary Battery Conference*, Exponent Inc. Natick, Orlando, FL, 2015: pp. 1–10.
11. A.W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler, V. Hacker, "Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge", *RSC Adv.* 5 (2015) 57171–57186. doi:10.1039/C5RA05897J.
12. F. Larsson, P. Andersson, B.-E. Mellander, "Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests", *Batteries*. 2 (2016) 9. doi:10.3390/batteries2020009.
13. A. Lecocq, M. Bertana, B. Truchot, G. Marlair, "Comparison of the Fire Consequences of an Electric Vehicle and an Internal Combustion Engine Vehicle", in: *International Conference on Fires in Vehicles*, 2012: pp. 183–194.
14. A. Rahman, R. Afroz, M. Safrin, "Recycling and disposal of lithium batteries: an economical and environmental approach", *IJUM Eng. J.* 18 (2017) 238–252.
15. C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R.T. Long, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Springer US, Boston, MA, 2011. doi:10.1007/978-1-4614-3486-3.
16. M. Cellura, S. Longo, A. Orioli, D. Panno, "Life Cycle Assessment di sistemi per le auto elettriche, Report RdS/2012/ 093", 2011.
17. C. Di Bari, E. Conigli, F. Rossi, R. Calvigioni, C. Manni, I. Morriello, F. Messale, "Rapporto tecnico sul calcolo del carico di fuoco, sulla metodologia di prova adottata e presentazione dei risultati delle prove di incendio ed estinzione effettuate su Litio metallico e su celle Litio-ione, Report RdS/PAR2015/199", 2016.
18. C. Di Bari, V. Sglavo, "Batterie Litio-ione: sulla catena degli eventi termici che può condurre a esplosione ed incendio, Report RdS/PAR2015/200", 2016.
19. D. De Angelis, "Caratterizzazione dei materiali di celle litio-ione da trattare e opzioni tecnologiche attualmente esistenti per il loro recupero, Report RdS/PAR2013/195", 2014.

20. F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.-E. Mellander, "Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires", *Sci. Rep.* 7 (2017) 10018. doi:10.1038/s41598-017-09784-z.
21. K.J. Nicoll, A.M. Rose, M.A.A. Khan, O. Quaba, A.G. Lowrie, "Thigh burns from exploding e-cigarette lithium ion batteries: First case series", *Burns.* 42 (2016) e42–e46. doi:10.1016/j.burns.2016.03.027.
22. K. Tanong, J. Blais, G. Mercier, "Metal Recycling Technologies for Battery Waste", *Recent Patents Eng.* 8 (2014) 13–23. doi:10.2174/1872212108666140204004041.
23. J. Sun, J. Li, T. Zhou, K. Yang, S. Wei, N. Tang, N. Dang, H. Li, X. Qiu, L. Chen, "Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery", *Nano Energy.* 27 (2016) 313–319. doi:10.1016/j.nanoen.2016.06.031.
24. J. Quintiere, S.B. Crowley, R.N. Walters, R.E. Lyon, D. Blake, "Fire Hazards of Lithium Batteries, Report DOT/FAA/TC-TN15/17", 2016.
25. J. Jagemont, L. Boulon, Y. Dubé, "A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures", *Appl. Energy.* 164 (2016) 99–114. doi:10.1016/j.apenergy.2015.11.034.
26. J. Ordoñez, E.J. Gago, A. Girard, "Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 60 (2016) 195–205. doi:10.1016/j.rser.2015.12.363.
27. J. Wolfenstine, J.L. Allen, J. Read, D. Foster, "Chemistry and Structure of Sony's Nexelion Li-ion Electrode Materials, Report ARL-TN-0257", 2006.
28. L. Ahmadi, S.B. Young, M. Fowler, R.A. Fraser, M.A. Achachlouei, "A cascaded life cycle: reuse of electric vehicle lithium-ion battery packs in energy storage systems", *Int. J. Life Cycle Assess.* 22 (2017) 111–124. doi:10.1007/s11367-015-0959-7.
29. M. Chen, J. Liu, Y. He, R. Yuen, J. Wang, "Study of the fire hazards of lithium-ion batteries at different pressures", *Appl. Therm. Eng.* 125 (2017) 1061–1074. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.06.131.
30. M. Chen, R. Yuen, J. Wang, "An experimental study about the effect of arrangement on the fire behaviors of lithium-ion batteries", *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 181–188. doi:10.1007/s10973-017-6158-y.
31. M.R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani, "Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari, Report RdS/2013/256", 2013.
32. M.R. Mancini, S. Frangini, "Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste: processo eco-sostenibile e innovativo, Report RdS/PAR2014/184", 2015.
33. M. Held, R. Brönnimann, "Safe cell, safe battery? Battery fire investigation using FMEA, FTA and practical experiments", *Microelectron. Reliab.* 64 (2016) 705–710. doi:10.1016/j.microrel.2016.07.051.
34. N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Mater. Today.* 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
35. N.P. Lebedeva, L. Boon-Brett, "Considerations on the Chemical Toxicity of Contemporary Li-Ion Battery Electrolytes and Their Components", *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A821–A830. doi:10.1149/2.0171606jes.
36. P.J. Mankowski, J. Kanevsky, P. Bakirtzian, S. Cugno, "Cellular phone collateral damage: A review of burns associated with lithium battery powered mobile devices", *Burns.* 42 (2016) e61–e64. doi:10.1016/j.burns.2015.10.012.
37. S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling", *Carbon N. Y.* 105 (2016) 52–76. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.008.
38. V. Ekermo, *Recycling opportunities for Li-ion batteries from hybrid electric vehicles*, Chalmers University of Technology, 2009.
39. V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kriston, N. Omar, P. Van den Bossche, L. Boon-Brett, "A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1427–1452. doi:10.1016/j.rser.2017.05.195.

40. X. Zeng, J. Li, N. Singh, "Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 1129–1165. doi:10.1080/10643389.2013.763578.
41. Decreto Legislativo 9 Aprile 2008 n. 81 (Testo unico sulla salute e sicurezza sul lavoro) e s.m.i.
42. Relaxation Phase Analysis of Li-Ni-O Cathode for Secondary Lithium-ion Battery - Abstract #60, 224th ECS Meeting, © 2013 The Electrochemical Society.
43. M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, "Preparation and Characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ by Molten Salt Synthesis for Li Ion Batteries" *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11712-11720.
44. W. K. Pang, M. Alam, V. K. Peterson, N. Sharma, "Structural evolution of electrodes in the NCR and CGR cathode-containing commercial lithium-ion batteries cycled between 3.0 and 4.5 V: An operando neutron powder-diffraction study", *J. Mater. Res.*, 30-3 (2015) 373-380.

Appendice: curricula dei componenti il gruppo di studio

Come accennato, la scelta del gruppo di ricerca è stata fatta sulla base della complementarità delle competenze, in modo da poter affrontare le problematiche proposte dall'accordo di collaborazione sfruttando il massimo delle sinergie possibili e disponibili all'interno del Dipartimento di Chimica della Sapienza.

Prof. Alessandro Bacaloni

Professore Associato di Chimica Analitica (CHIM 01) - Dipartimento di Chimica, Facoltà di Scienze MMFFNN della Sapienza - Università degli Studi di Roma, è laureato in Chimica Industriale. Componente della Giunta di Facoltà di Scienze MMFFNN (2010-2012) e della Giunta di Dipartimento di Chimica (2013-2016). Vicedirettore della Scuola di Specializzazione in Medicina del Lavoro dall'a.a. 2001/2002 al 2010/2011.

Socio dell'Associazione Italiana degli Igienisti Industriali (AIDII) dagli anni '80; Presidente della sezione Lazio, Abruzzo, Marche, Umbria e Sardegna dal 2000 al 2009; Igienista Industriale Certificato dal 1993, dal 2010 Accredia n. IA0307010025.

Ha rappresentato il MIUR in seno alla Commissione Consultiva, di cui al D.Lgs. 52/97 di attuazione della Direttiva 92/32/CEE concernente classificazione, imballaggio ed etichettatura delle sostanze pericolose, quale esperto di problematiche connesse con la ricerca scientifica (1997 – 2002).

Responsabile negli ultimi anni dell'effettuazione di diversi incarichi affidati al Dipartimento di Chimica della Sapienza per l'accertamento del rischio chimico e della esposizione a cancerogeni per i lavoratori da parte della Banca d'Italia e della RAI-Radiotelevisione Italiana. Responsabile della informazione e formazione di base sul rischio chimico per il personale docente e tecnico del Dipartimento di Chimica della Sapienza dal 2004 e docente sugli stessi argomenti nei corsi per gli RLS di Ateneo. Responsabile per il Dipartimento di Chimica dei contratti per l'effettuazione di consulenze di Igiene Industriale presso Enti esterni (Banca d'Italia, RAI Radio Televisione Italiana, ecc.).

È tuttora titolare dei seguenti insegnamenti: Metodi analitici per la valutazione del rischio chimico (C.L. Magistrale in Chimica Industriale dall'a.a. 2009/2010) – Ambiente e Salute (C.L. Magistrale in Chimica dall'a.a.2013/2014) – Igiene Industriale (C.L. Triennale in Tecnico della Prevenzione nell'ambiente e nei luoghi di lavoro dall'a.a. 2003/2004; sede di Rieti)

Nell'ambito della ricerca e della produzione scientifica, si è dedicato inizialmente a problematiche inerenti alla messa a punto ed applicazione di metodiche analitiche per l'individuazione e la determinazione di contaminanti chimici in aria ed in altre matrici di interesse ambientale (pubblicazioni dalla fine degli anni '70 agli anni '80). Successivamente, l'attività scientifica sfociava in aspetti multidisciplinari, volta alla caratterizzazione degli effetti sulla salute di operatori professionalmente esposti agli agenti suddetti, anche al fine di individuare criteri scientificamente validi per la prevenzione delle patologie e la protezione degli esposti; questo ha comportato la collaborazione con altre competenze scientifiche (medici, biologi, fisici), fornendo il necessario supporto chimico e chimico-analitico, rintracciabile nelle pubblicazioni successive (dagli anni '80 ad oggi). Parallelamente, a partire dalla fine degli anni '90, la ricerca è stata rivolta alla determinazione in matrici ambientali di tracce di pesticidi o altri residui chimici classificabili come "endocrine disruptors" (interferenti endocrini) mediante la messa a punto di innovative tecniche di estrazione ed analisi. Tale attività si è concretizzata, fra l'altro, nella produzione di oltre 100 fra articoli scientifici su riviste internazionali o nazionali, atti di congresso internazionali o nazionali pubblicati a stampa, libri o capitoli di libro.

È stato responsabile scientifico di numerosi progetti di ricerca, quali: U.O. Roma per il Progetto MIUR PNRA 2009/A2.10 "Contaminazione Ambientale in Antartide: livelli ed andamenti degli inquinanti organici persistenti (POPS)" – durata 24 mesi; Progetto di ricerca ISPESL C15/DIL/02 "Determinazione del rischio ambientale connesso all'utilizzo di farmaci nell'industria zootecnica" 2003-2004 – durata 24 mesi; Progetto di ricerca ISPESL B73/DIL/03 "Tecniche ifenate del tipo cromatografia-spettrometria di massa nella determinazione della esposizione professionale ad isocianati" 2005-2006 – durata 24 mesi; Progetto di ricerca ISPESL DIL "Standardizzazione di metodologie di rilevazione di 10 sostanze scelte tra le più diffuse come inquinanti inorganici in ambienti di lavoro (metalli pesanti e gas permanenti)" 1990-1991 – durata 24

mesi; ISPEL DIL "Messa a punto di metodologie di rilevazione di inquinanti organici (antiparassitari carbammati, tiocarbammati, erbicidi)" 1991-1992 – durata 24 mesi; Progetto di ricerca ISPEL B50/DIPIA/02 "Messa a punto di tecniche analitiche sperimentali per la validazione del contenuto informativo prodotto da tecniche GIS e da telerilevamento ad alta definizione in aree caratterizzate dalla presenza di insediamenti industriali e altre attività produttive" – durata 24 mesi; Progetto di ricerca ISPEL B55/DIPIA/03 "Individuazione e studio del ciclo idrogeologico di prodotti tossici pericolosi derivanti da attività industriali" – durata 24 mesi; PRIN 2004 "Metodi Multidimensionali per lo Studio di Sostanze di Natura Biotica per la Sicurezza e Qualità nella Filiera Agroalimentare" – durata 24 mesi; Progetto ISPEL B1-32/DIL/04 "Caratterizzazione dell'esposizione a ritardanti di fiamma aerodispersi in particolari tipologie di ambienti lavorativi" – durata 12 mesi; Progetto ISPEL B06/2007 "Produzione di una metodologia per la determinazione, il monitoraggio e la valutazione della pericolosità degli inquinanti organici persistenti di origine industriale (POPs) dispersi nella risorsa idrica, anche tramite la realizzazione di un GIS. Valutazione e modellazione del fato e dell'impatto sulla salute umana della popolazione residente e degli addetti e della mitigazione degli effetti" – durata 24 mesi.

Coautore di collane editoriali: IPSOA-INDICITALIA - IGIENE E SICUREZZA DEL LAVORO - CD ROM ad aggiornamento bimestrale (dal 1997 al 2001); IPSOA INDICITALIA (WOLTERS KLUWER ed.) - TUTTO SICUREZZA E AMBIENTE - Opera su DVD e online ad aggiornamento bimestrale. Autore o coautore di opere su carta o su supporto informatico per l'IPSOA (Wolters Kluwer Italia) nel campo dell'igiene e sicurezza sul lavoro e ambientale, e relativamente all'utilizzo, alla determinazione in matrici ambientali ed allo smaltimento di sostanze pericolose.

Dr.ssa Maria Assunta Navarra

Ricercatore T.D. presso il Dipartimento di Chimica della Sapienza, settore scientifico disciplinare Chimica Fisica dal Gennaio 2010. Professore aggregato dall'a.a. 2012/2013. Ottiene l'Abilitazione Scientifica Nazionale (2012 e 2013) come Professore Associato in Chimica Fisica (Chim/02- 03/A2) e Fondamenti chimici delle Tecnologie (Chim/07 - 03/B2).

Si laurea in Chimica con lode presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza nell'A.A. 2000/2001. Nel Gennaio 2006 consegue il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza dei Materiali presso lo stesso Ateneo.

Nel 2008 partecipa alla fondazione della società "Eco Recycling", primo SPIN OFF di trasferimento tecnologico, nel settore dello smaltimento dei rifiuti speciali, dell'Università di Roma "La Sapienza".

Membro (dal 2002) di: Ordine Interregionale dei Chimici di Lazio, Umbria, Abruzzo e Molise (LUAM) e Consiglio Nazionale dei Chimici (CNC); Società Chimica Italiana (SCI): Divisioni di Elettrochimica e Chimica Fisica, Gruppo Interdivisionale di Chimica per le Energie Rinnovabili (EnerCHEM) – membro del consiglio di amministrazione; Electrochemical Society (ECS); International Society of Electrochemistry (ISE).

Riceve due importanti riconoscimenti: il Premio di Dottorato 2007 "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora", assegnato dalla Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana e il Premio Eni Italgas "Debutto nella Ricerca", XIX edizione, per gli studi condotti su nuove tecnologie applicate alle celle a combustibile.

Svolge lunghi periodi di formazione presso università ed istituti esteri, quali Chalmers University of Technology (Göteborg, Svezia), Hunter College of City University of New York (New York City, USA), Case Western Reserve University (Cleveland, USA), Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW, Ulm, Germania), instaurando proficue e durature collaborazioni.

È stata titolare dell'insegnamento "Ambiente e Beni Culturali" della Laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali presso La Sapienza; attualmente è titolare dell'insegnamento "Chimica dei Beni Culturali e Metodi Elettrochimici" nello stesso corso di laurea. È afferente al Centro di Ricerca HYDRO-ECO "Hydrogen as an alternative and ecological energy carrier" della Sapienza. L'attività di ricerca è focalizzata in: sintesi e caratterizzazione di materiali per dispositivi elettrochimici avanzati volti alla conversione e all'accumulo di energia. Sviluppo di nuove componenti elettrodiche e, principalmente, elettrolitiche (e.g. liquidi ionici, membrane polimeriche a conduzione ionica) sia per batterie al litio che per celle a combustibile alimentate a idrogeno. Utilizzo delle più sofisticate tecniche d'indagine elettrochimica (spettroscopia d'impedenza, ciclazioni galvanostatiche, metodi potenziometrici/ampereometrici) e chimico-fisica (e.g. analisi termiche, strutturali e morfologiche,

spettroscopia Raman/IR, NMR). Autore di circa 60 pubblicazioni a stampa sui temi suddetti in riviste scientifiche internazionali.

Dott.ssa Susanna Insogna

Titolare di Assegno di Ricerca nel settore scientifico disciplinare CHIM/01 dal 2008 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli studi di Roma "La Sapienza". Laureata con lode in Chimica presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza" nel settembre 2003; indirizzo chimica analitica e chimica ambientale. Nel febbraio 2008 consegue il Dottorato di ricerca in Igiene Industriale ed Ambientale presso lo stesso Ateneo, con una ricerca dal titolo "Idrocarburi clorurati volatili in aria. Determinazione del rapporto di concentrazione atmosfera/ambiente acquatico".

Membro di un'unità di ricerca nell'ambito del Progetto Nazionale di Ricerche in Antartide dal 2005.

Docente a Contratto per gli insegnamenti "Air quality analysis" dall'A.A. 2017/2018 (corso di laurea magistrale in Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali – curriculum in lingua inglese); "Chimica e analisi dell'inquinamento atmosferico con laboratorio" (corso di laurea magistrale in Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali), dall'A.A. 2010/2011, "Scienze Ambientali - Chimica ambientale e beni culturali" (corso di laurea triennale in Tecniche della prevenzione nell'ambiente e nei luoghi di lavoro), A.A. 2014/2015-2017/2018, presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza".

Le sue attività di ricerca si focalizzano principalmente su: - Sviluppo di metodologie innovative per la determinazione di composti organici volatili a livello di tracce in matrici ambientali - Messa a punto di tecnologie per il campionamento di aria in condizioni ambientali estreme - Monitoraggio di idrocarburi clorurati volatili in aria e matrici acquose in Antartide per lo studio dei meccanismi di trasporto e diffusione su scala globale di contaminanti di origine antropica - Valutazione di inquinanti aerodispersi nell'ambiente e nei luoghi di lavoro; tali ricerche sono state oggetto di numerose pubblicazioni a stampa su riviste scientifiche internazionali e nazionali, atti di comunicazioni in congressi.

Dott. Luca Farina

Luca Farina è laureato con lode in Chimica Industriale A.R.E.S. (Ambiente, Risorse, Energia, Sicurezza) presso l'Università di Roma "Sapienza". Conclude il ciclo di studi triennale occupandosi di catalisi eterogenea volta all'abbattimento degli NOx. Consegue la laurea magistrale studiando alcuni sistemi biologici per la produzione di biocombustibili liquidi. Abilitato alla libera professione presso l'Ordine Interregionale dei Chimici e dei Fisici del Lazio, Umbria, Abruzzo e Molise, è stato titolare di Assegno di Ricerca dal 2014 al 2018 nell'ambito del progetto FIRB 2010 "Idruri quali anodi ad alta capacità per batterie litio-ione e, attualmente, assegnista del progetto "sviluppo di materiali elettrodi quali anodici per batterie litio-ione e condensatori redox". È coautore e autore di pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali, nonché vincitore del premio Avvio alla Ricerca "Tipo 1" - anno 2017 - presso il medesimo Ateneo.