



Ricerca di Sistema elettrico

Sistemi di accumulo litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico-analitica di sostanze chimiche residue da prove di abuso

A. Bacaloni, M. A. Navarra, S. Insogna, G. Maresca

DIPARTIMENTO DI CHIMICA



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

SISTEMI DI ACCUMULO LITIO-IONE DI INTERESSE AUTOMOTIVE: STUDIO SULLA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-ANALITICA DI SOSTANZE CHIMICHE RESIDUATE DA PROVE DI ABUSO

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

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

Progetto D.8: Mobilità elettrica sostenibile

Obiettivo: B4. Sicurezza accumulo al litio

Responsabile del Progetto: Antonino Genovese, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sistemi di accumulo litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico- analitica di sostanze chimiche residue da prove di abuso"*

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

Responsabile scientifico DIPARTIMENTO DI CHIMICA Università "Sapienza": Alessandro Bacaloni

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	6
2.1 RASSEGNA BIBLIOGRAFICA.....	6
2.2 EFFETTUAZIONE DI PROVE PRELIMINARI	7
2.3 SCELTA DELLE MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO E ANALISI.....	7
2.3.1 <i>Analisi della cella EiG C020</i>	7
2.3.2 <i>Analisi dei residui della combustione della cella VL41M</i>	14
2.4 CONSIDERAZIONI IGIENISTICHE E TOSSICOLOGICHE	25
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28
APPENDICE: CURRICULA DEI COMPONENTI IL GRUPPO DI STUDIO	31

Sommario

La rassegna bibliografica ha sì fornito diverse indicazioni 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 sono descritte 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 (vedi bibliografia) riferiscono composizioni semiquantitative degli aerodispersi prodotti da differenti prove di abuso, 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 erraneo, 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).

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).

Il progetto complessivo fa riferimento a tre 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 di una batteria in caso di improvvisa accelerazione o decelerazione, nel caso in cui il veicolo elettrico sia sottoposto ad un impatto frontale o laterale, o addirittura simulando l'immersione in acqua della batteria. 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 della LiBs 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 in seguito, di una cella vergine e dei residui di una batteria incendiata.

L'analisi della cella vergine (EiG modello C020) ha comportato la messa a punto di una procedura specifica provvisoria per la sua apertura, che per motivi di sicurezza va effettuata a batteria scarica, anche questa descritta nel testo.

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti si è fatto ricorso alla tecnica SEM (Scansion Electron Microscope) che fornisce informazioni sulla morfologia, sulla natura chimica e sulle proprietà di superficie e degli strati sottostanti di campioni solitamente solido.

I campioni relativi ai residui di una batteria incendiata sono stati analizzati con la stessa tecnica; è evidente che, mentre 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.

Dal punto di vista igienistico, le prove effettuate hanno evidenziato come, oltre agli effluenti gassosi, siano possibili immissioni in aria di particolato con caratteristiche tossicologiche rilevanti per la salute degli eventuali esposti, occasionali e non. L'analisi morfologica dei residui della batteria incendiata evidenzia particelle di dimensioni di pochi micrometri (< 10) che, anche se non direttamente rapportabili al "diametro aerodinamico", possono dare origine in determinate condizioni ad aerosol cosiddetti

“respirabili”, in grado cioè di penetrare nel tratto respiratorio profondo (alveolare) più sensibile a danni, anche indipendentemente dalla natura chimica del particolato stesso.

L’attività da prevedere successivamente dovrebbe fra l’altro, comprendere:

- la ripetizione delle procedure analitiche come descritte su batterie usate e/o dismesse per malfunzionamenti, guasti, o semplice raggiungimento dei limiti di utilizzo;
- il campionamento di particolato aerodisperso in ambiente durante il normale funzionamento, in casi pre o post anomalie o guasti, ma soprattutto in corso di stress test;
- analisi del particolato, aerodisperso o residuo depositato, mediante ICP/MS per caratterizzazione qualitativa e quantitativa;
- valutazione igienistica dei dati ottenuti, con 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.)

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

1 Introduzione

In questo documento vengono presentate le attività di ricerca connesse all'Accordo di collaborazione relativo ad uno studio finalizzato all'accertamento delle caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze che possono essere generate nel corso di prove di abuso – anche distruttive - condotte su sistemi di accumulo Litio-ione di interesse automotive; di conseguenza, verranno scelte ed adattate di procedure di campionamento ed analisi specifiche.

Lo scopo finale è di individuare e caratterizzare i principali cambiamenti chimico-fisici che si accompagnano a processi di abuso/incidente/distruzione delle celle, in modo da individuare eventuali fattori di rischio per le persone coinvolte, sia occasionalmente che professionalmente. In tal modo si acquisiranno informazioni utili per futuri sviluppi di misure di contenimento dei rischi, sia preventive (anche in sede di progettazione o produzione) che di protezione (procedure di comportamento e intervento in caso di incidenti o simili)

2 Descrizione delle attività svolte

Il progetto complessivo fa riferimento ai sistemi di accumulo elettrico di interesse *automotive* e, in particolare, ha l'obiettivo di acquisire informazioni complementari alle prove di abuso di particolare rilievo per la loro progettazione ed interpretazione: la composizione chimica dei residui di celle Litio-ione provenienti da tali prove e quella degli aeriformi eventualmente sviluppati. Tali conoscenze sono indispensabili anche per la esecuzione degli interventi di emergenza, per la bonifica delle aree interessate da un evento incidentale, per le valutazioni di igiene industriale relative al personale professionalmente esposto e per le valutazioni di esposizione ambientale della popolazione e degli utilizzatori di veicoli elettrici.

Naturalmente, essendo un sistema di accumulo per veicolo elettrico costituito da unità elementari (celle), le indagini qui effettuate possono essere estese anche a sistemi di accumulo stazionari o per l'elettronica di consumo (PC, cellulari, sigarette elettroniche, ecc.).

2.1 Rassegna bibliografica

La rassegna bibliografica ha fornito diverse indicazioni 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 (vedi bibliografia) riferiscono composizioni semiquantitative degli aerodispersi prodotti da differenti prove di abuso, 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). Inoltre, in genere non è presente una stima anche approssimata delle concentrazioni di aerodispersi che si possono sviluppare in ambienti confinati, con connessa valutazione del rischio espositivo per le persone, siano esse occasionalmente o professionalmente esposte.

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 su esposti, più o meno accidentali, 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).

2.2 Effettuazione di prove preliminari

Le condizioni di pericolo di sistemi di accumulo elettrochimico Litio-ione, vengono indagate attraverso prove di abuso: termico, meccanico ed elettrico.

Mediante l'abuso meccanico si mira a valutare la robustezza di una batteria in caso di improvvisa accelerazione o decelerazione, nel caso in cui il veicolo elettrico sia sottoposto ad un impatto frontale o laterale.. 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 della LiBs 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 appresso descritti, di una cella vergine e dei residui di una batteria incendiata.

Al fine di mettere a punto sia le tecniche di campionamento che quelle di analisi, sono state effettuate alcune prove preliminari su materiali forniti dal referente scientifico dell'ENEA: una cella vergine EiG C020 (utilizzata anche nella realizzazione di veicoli Microvett, oggi fuori produzione); i residui della combustione di celle VL41M della Saft facente parte di una batteria sottoposta a prova di abuso elettrico (*over-voltage*) andata in incendio.

2.3 Scelta delle modalità di campionamento e analisi

2.3.1 Analisi della cella EiG C020

L'analisi della cella vergine (EiG modello C020) ha comportato la messa a punto di una procedura specifica provvisoria per la sua apertura, che per motivi di sicurezza va effettuata a batteria scarica.

La cella è stata portata ad una temperatura di 15°C e a queste condizioni la cella si è scaricata fino ad un potenziale pari a 3 Volt, con l'apparecchiatura e secondo il diagramma riportati in Figura 1 e Figura 2.



Figura 1 Procedura di scarica della cella vergine EiG modello C020.

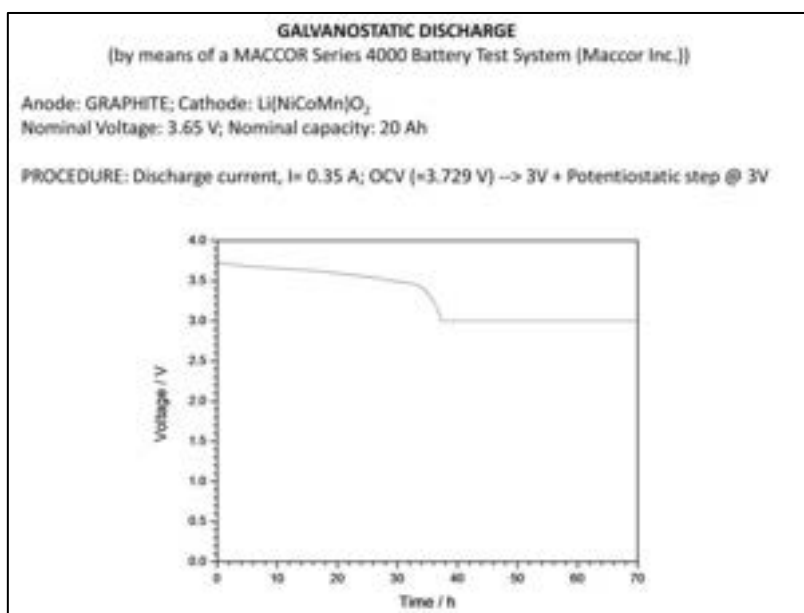


Figura 2 Diagramma di scarica della cella vergine EiG modello C020.

La apertura è stata eseguita all'interno di un glove-box chiuso (Figura 3) ad atmosfera controllata (Argon); Pressione 1,2 mbar, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} 1 \text{ ppm}$. Il box di lavoro è dotato di una precamera per l'introduzione e il recupero di strumenti, campioni e materiale di consumo in genere, mantenendo inalterata la composizione atmosferica del box stesso; per questioni di sicurezza è importante non ci sia ossigeno, che in caso di cortocircuito reagirebbe con il solvente organico innescando esplosioni.



Figura 3 Glove-box.

Nel caso specifico sono stati utilizzati strumenti per il taglio e la manipolazione in ceramica, polvere estinguente (zeoliti), panni in Teflon (isolante per evitare corto circuiti), DMC (dimetilcarbonato, solvente di lavaggio, che frequentemente viene utilizzato nelle celle come solvente dell'elettrolita).

La sequenza di apertura e campionamento è dettagliata nelle immagini seguenti (da Figura 4 a Figura 9).

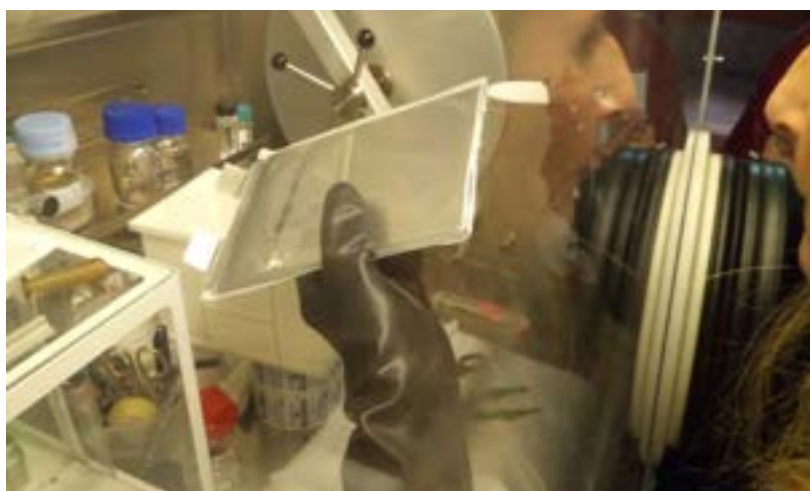


Figura 4 Sequenza apertura cella.



Figura 5 Sequenza apertura cella.



Figura 6 Sequenza apertura cella.

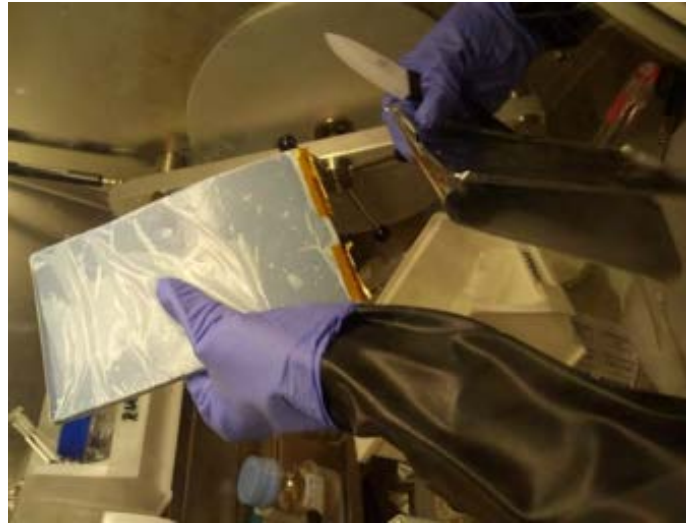


Figura 7 Sequenza apertura cella.



Figura 8 Campionamento materiali cella.

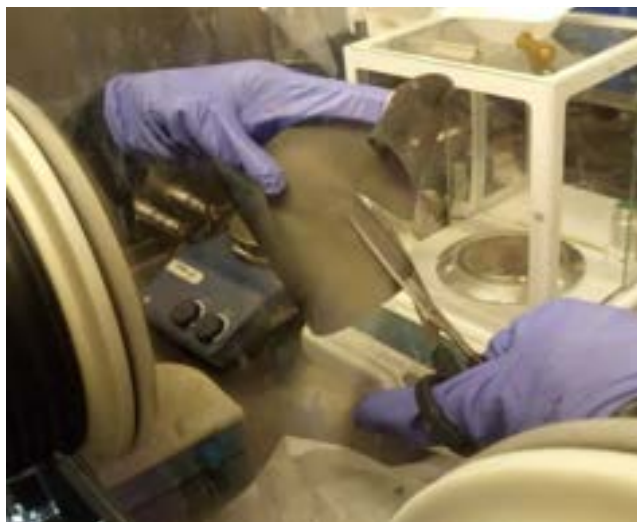


Figura 9 Campionamento materiali cella.

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti si è fatto ricorso alla tecnica SEM (Scanning Electron Microscope) che fornisce informazioni sulla morfologia, sulla natura chimica e sulle proprietà di superficie e degli strati sottostanti di campioni allo stato solido. Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido è percorsa con un fascio elettronico, ciò genera due tipi di segnali: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi (*backscattered*). Gli elettroni secondari, o segnale SE (*Secondary Electron*), sono gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi sono prodotti dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza del campione in esame.

In particolare, l'apparecchiatura utilizzata è equipaggiata con sonda EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*, spettrometria di diffrazione da retrodiffusione elettronica). Tale sonda si può usare, fra l'altro, utilizzando tecniche complementari, per identificazioni fisico-chimiche (appunto per accoppiamento diffrazione elettronica/ microscopia elettronica a trasmissione) in modo da aggiungere all'analisi morfologica la caratterizzazione della natura chimica mediante analisi elementare delle superfici esaminate.

Nel caso specifico, l'analisi di una cella nuova non evidenzia (e quindi non pone ulteriori problemi di campionamento) in tutta la superficie del catodo, dell'anodo e del polimero (vedi immagini con annessi gli spettri EDS della composizione chimica da Figura 10 a Figura 15).

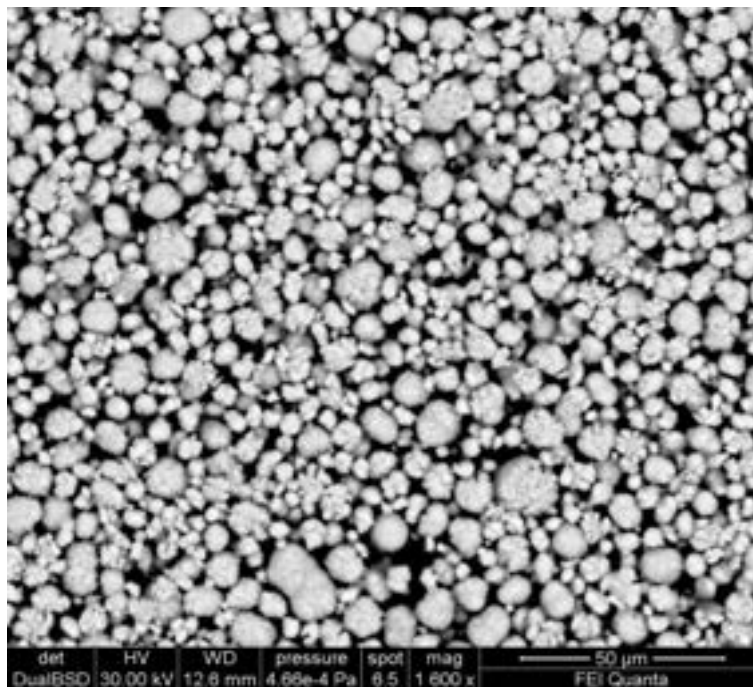


Figura 10 Catodo della cella vergine EiG modello C020. Immagine SEM-BSD
(Si noti la omogeneità del materiale, con granulometria in genere inferiore ai 10μm di diametro)

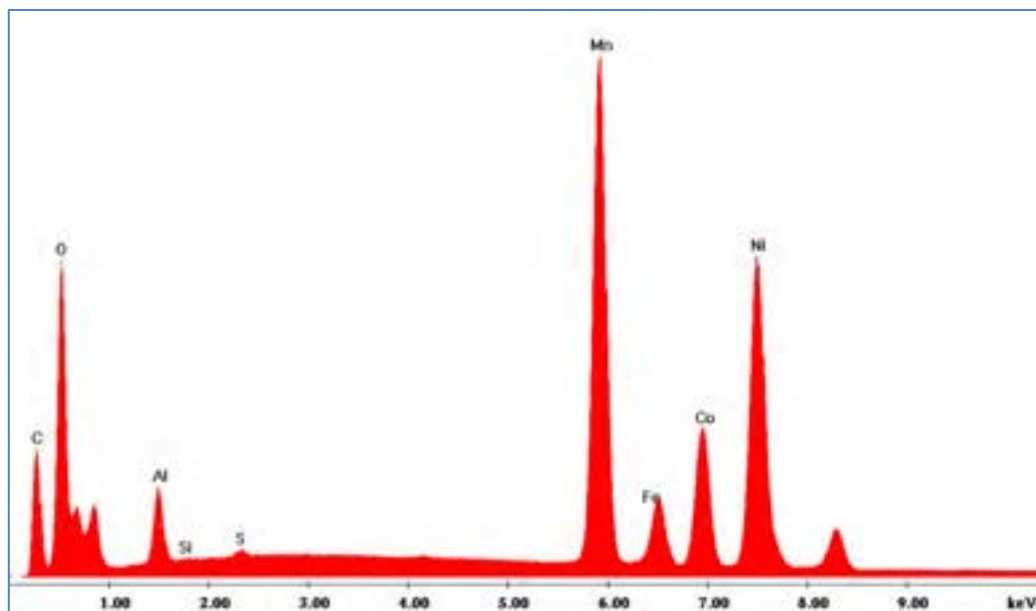


Figura 11 Catodo della cella vergine EiG modello C020. Analisi microscopica SEM-EDS.

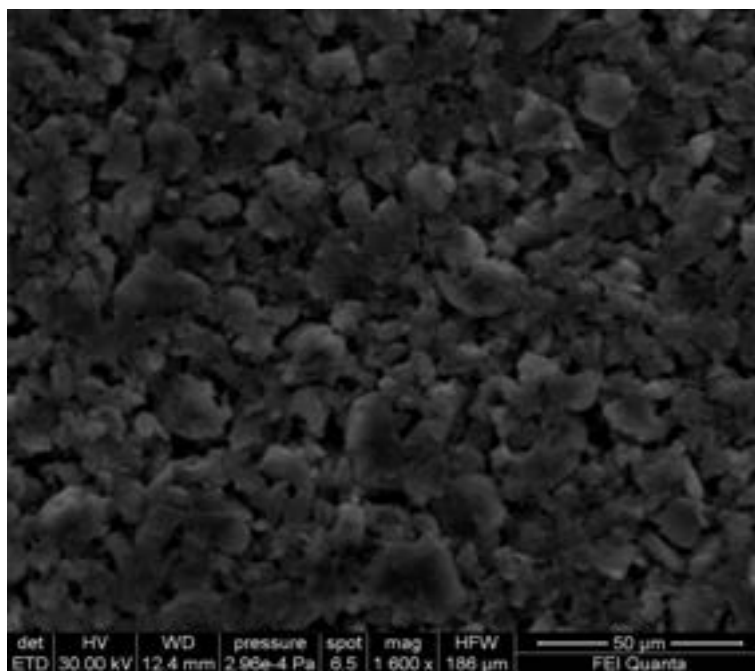


Figura 12 Anodo della cella vergine EIG modello C020. Immagine SEM-ETD.

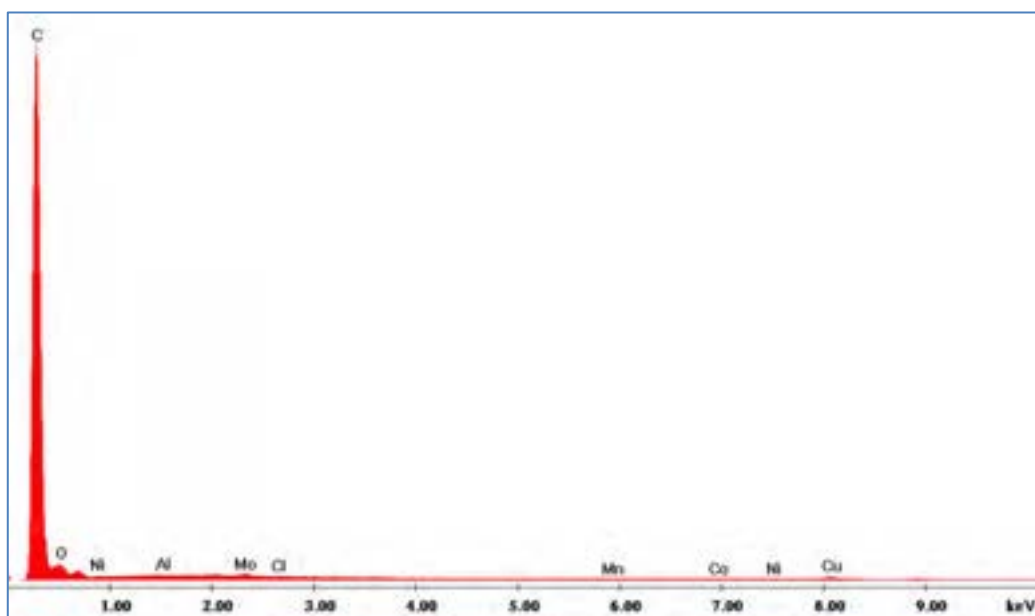


Figura 13 Anodo della cella vergine EIG modello C020. Analisi microscopica SEM-EDS.

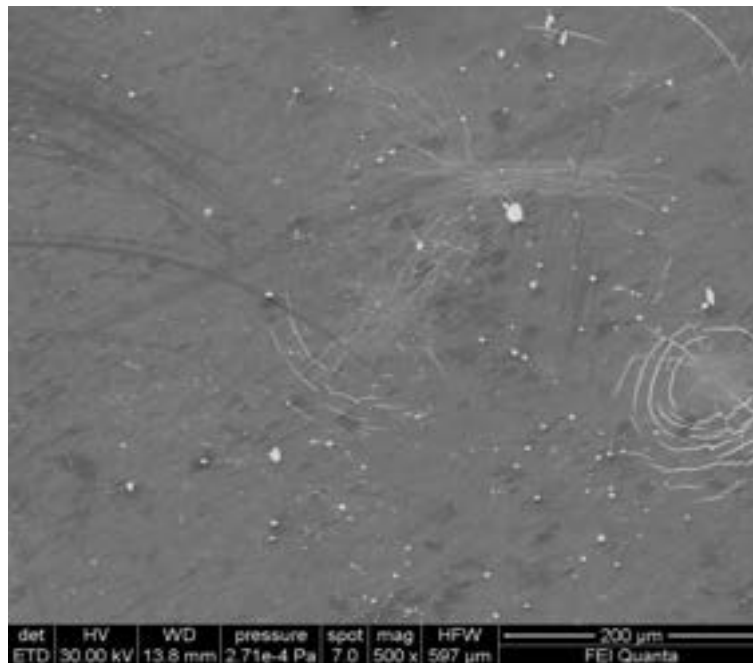


Figura 14 Polimero della cella vergine EiG modello C020. Immagine SEM-ETD.

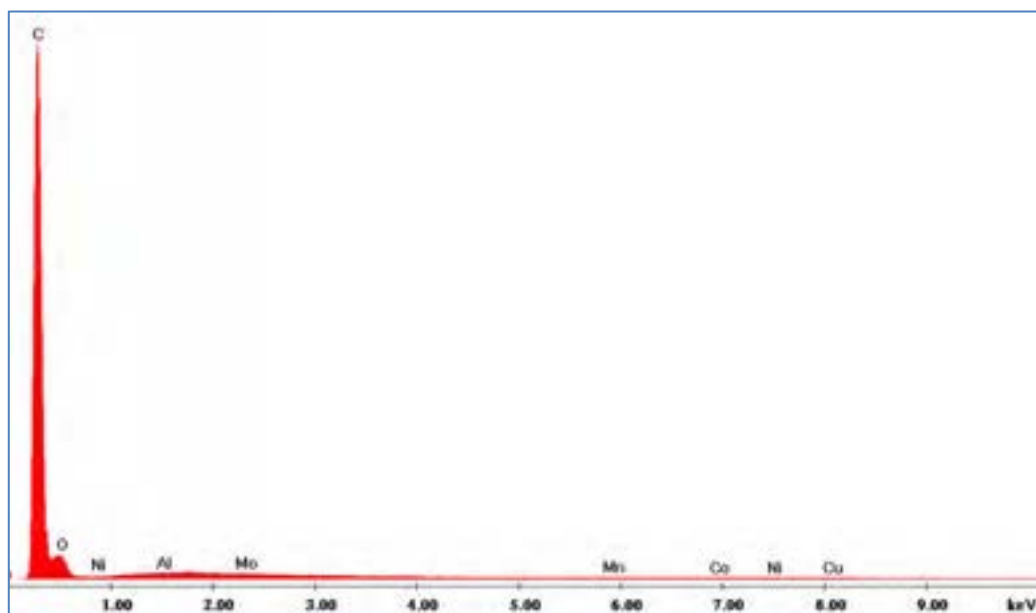


Figura 15 Polimero della cella vergine EiG modello C020. Analisi microscopica SEM-EDS.

2.3.2 Analisi dei residui della combustione della cella VL41M

I campioni (quattro in tutto) relativi ai residui di una batteria incendiata (da Figura 16 a Figura 35) sono stati analizzati con la stessa tecnica (SEM-EDS).



Figura 16 Batteria incendiata, punti di prelievo campioni.



Figura 17 Batteria incendiata, punti di prelievo campioni.



Figura 18 Residui di una batteria incendiata, campione 1.

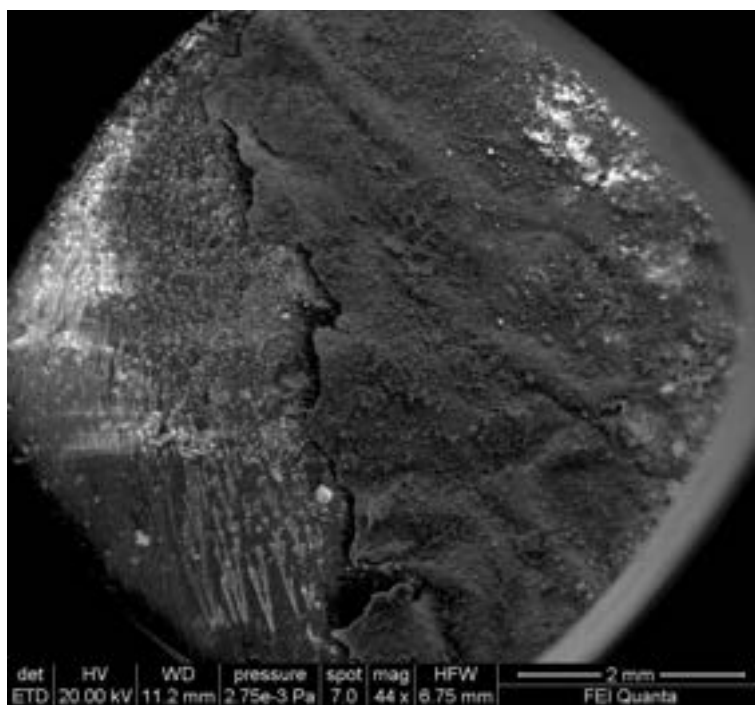


Figura 19 Residui batteria incendiata, campione 1. Immagine SEM-ETD.

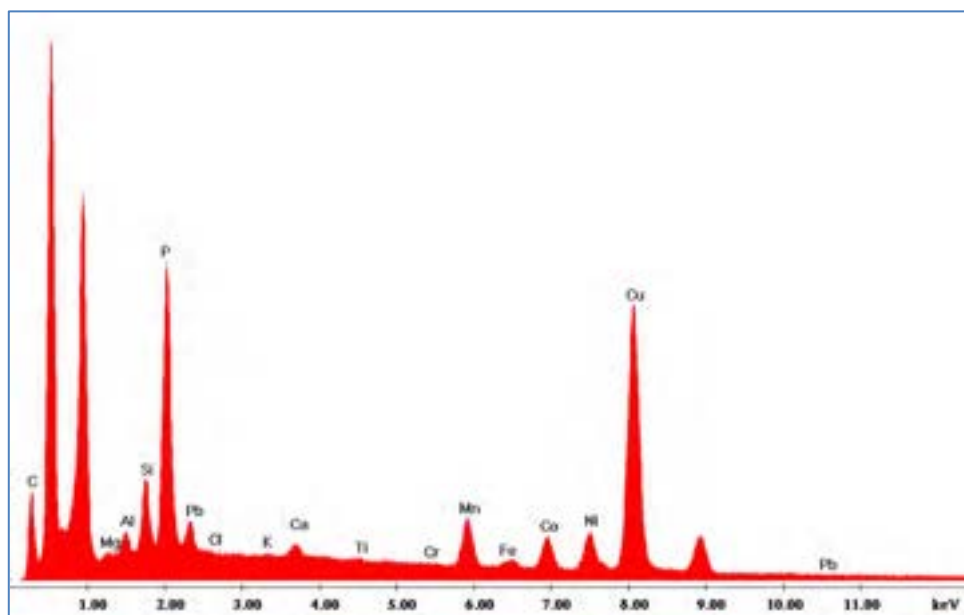


Figura 20 Residui batteria incendiata, campione 1. Analisi microscopica SEM-EDS.



Figura 21. Residui batteria incendiata, campione 2.

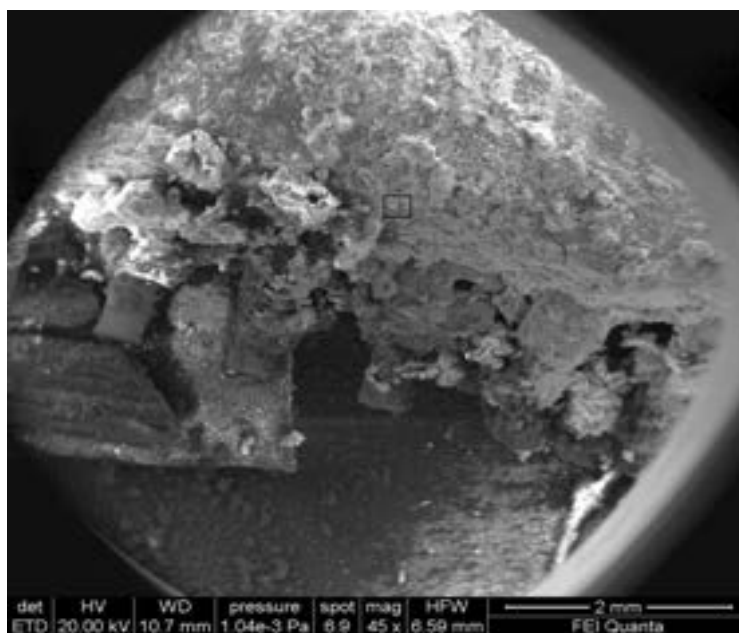


Figura 22 Residui batteria incendiata, campione 2A. Immagine SEM-ETD.

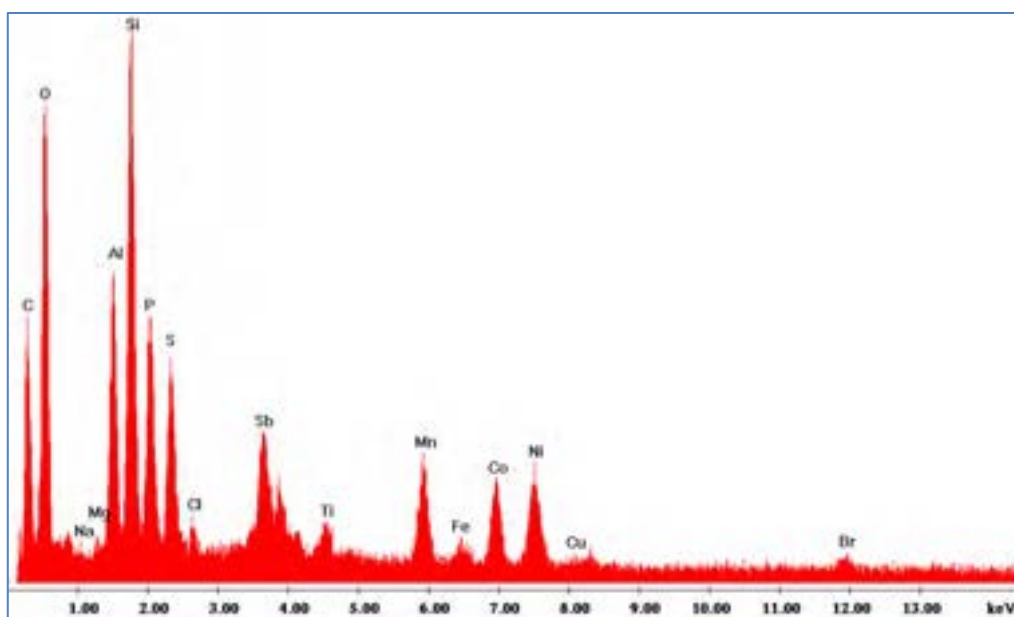


Figura 23 Residui batteria incendiata, campione 2A. Analisi microscopica SEM-EDS.

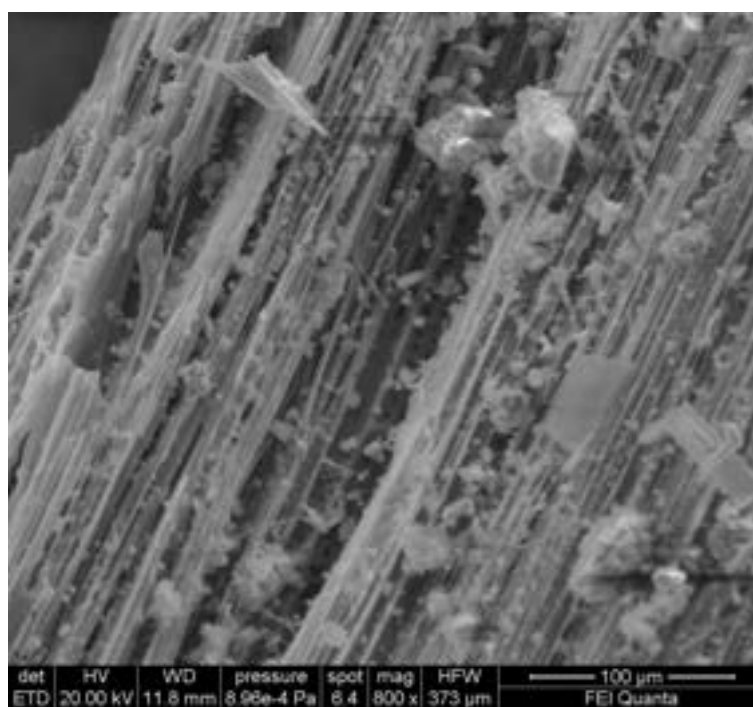


Figura 24 Residui batteria incendiata, campione 2B. Immagine SEM-ETD.

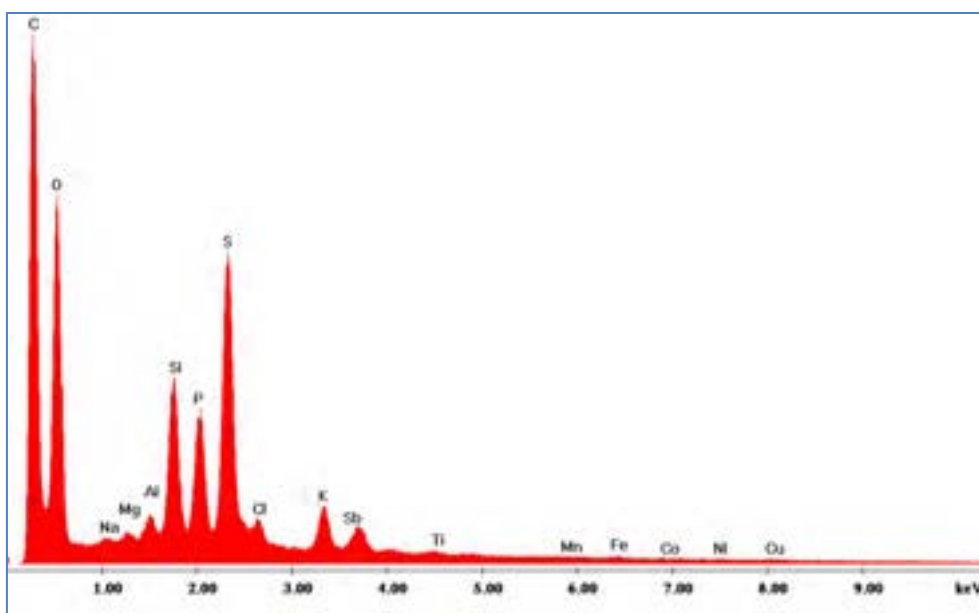


Figura 25 Residui batteria incendiata, campione 2B. Analisi microscopica SEM-EDS.



Figura 26 Residui batteria incendiata, campione 3.

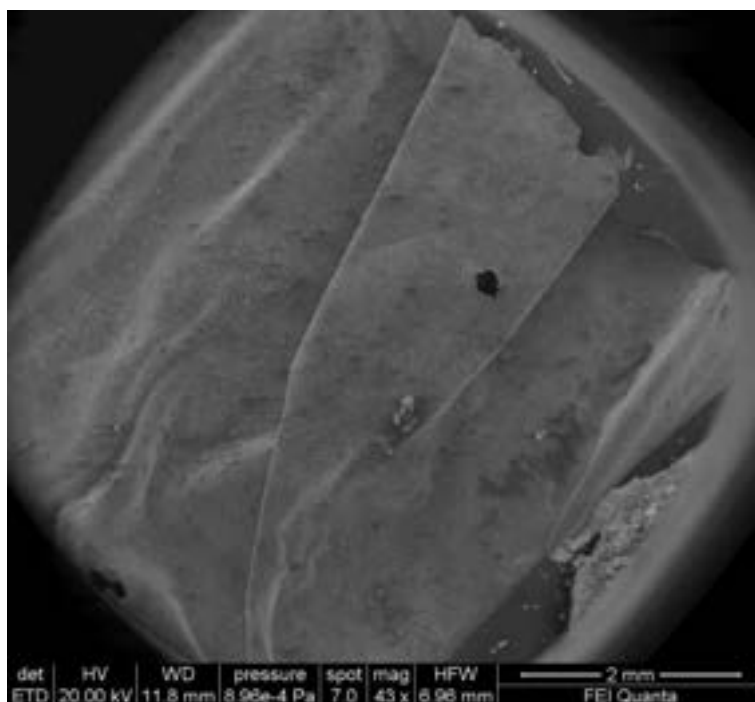


Figura 27 Residui batteria incendiata, campione 3A. Immagine SEM-ETD.

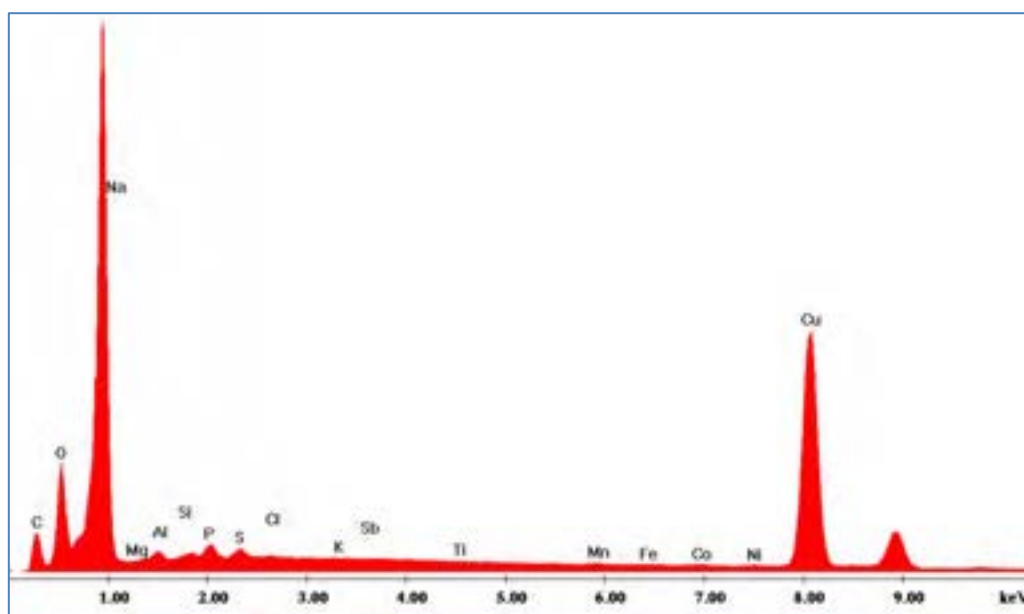


Figura 28 Residui batteria incendiata, campione 3A. Analisi microscopica SEM-EDS.

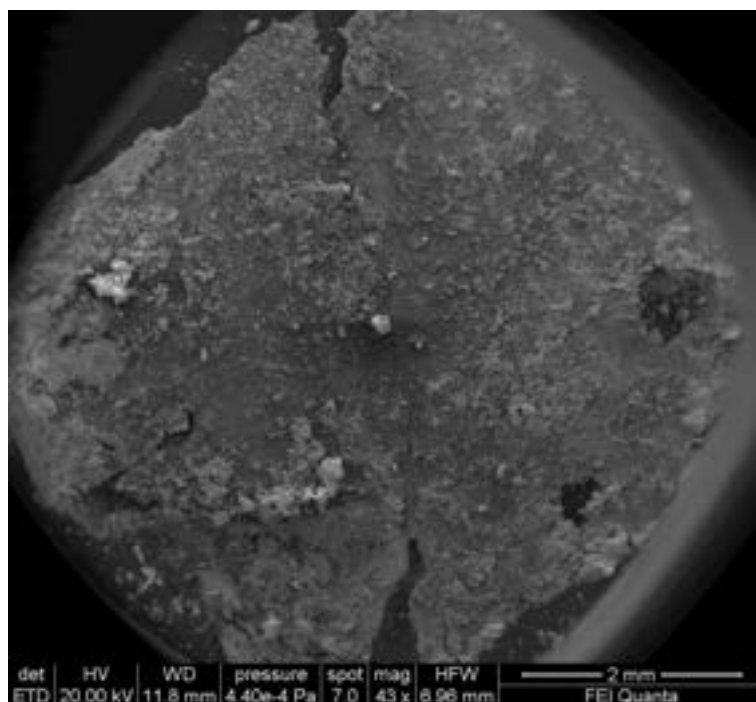


Figura 29 Residui batteria incendiata, campione 3B. Immagine SEM-ETD.

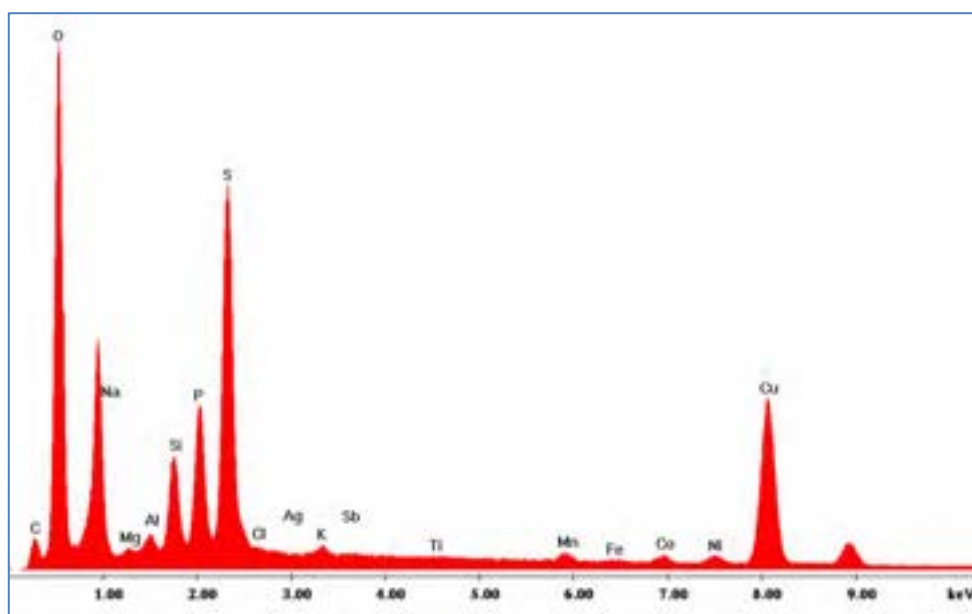


Figura 30 Residui batteria incendiata, campione 3B. Analisi microscopica SEM-EDS.



Figura 31 Residui batteria incendiata, campione 4.

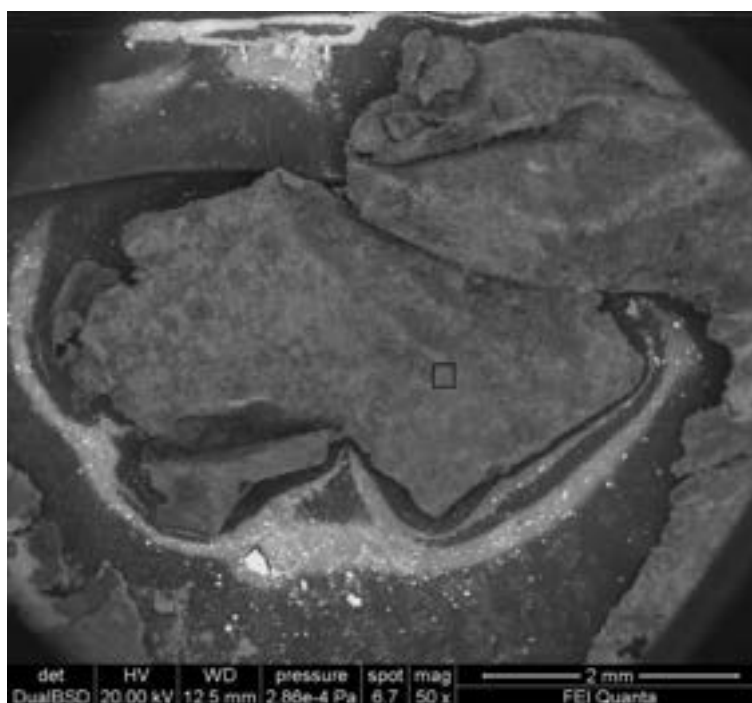


Figura 32 Residui batteria incendiata, campione 4A. Immagine SEM-BSD.

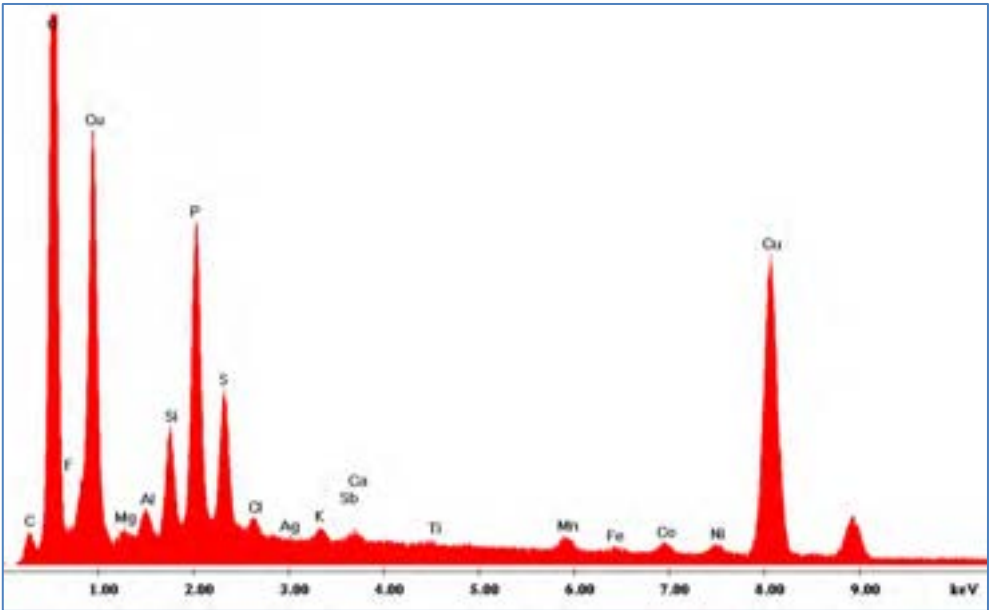


Figura 33 Residui batteria incendiata, campione 4A. Analisi microscopica SEM-EDS.

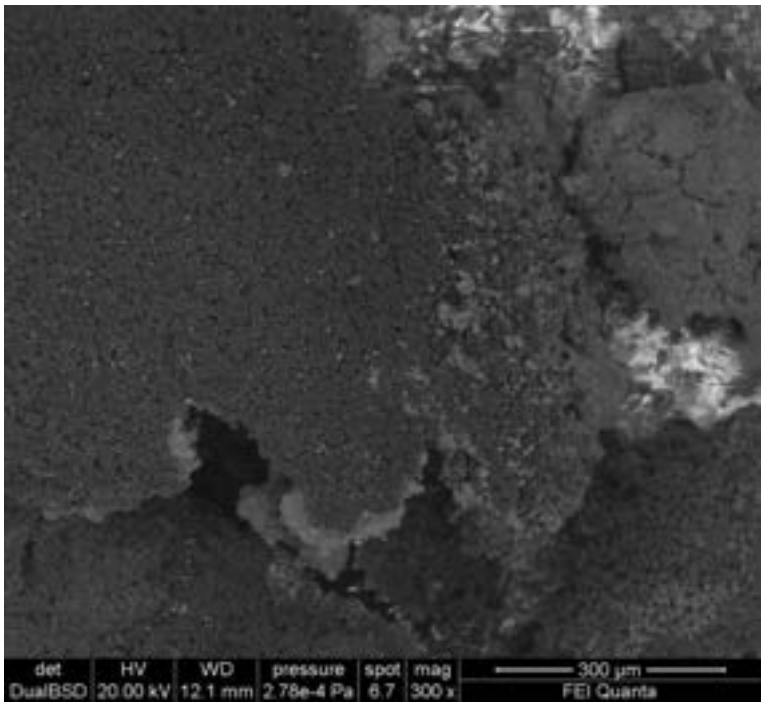


Figura 34 Residui batteria incendiata, campione 4B. Immagine SEM-BSD.

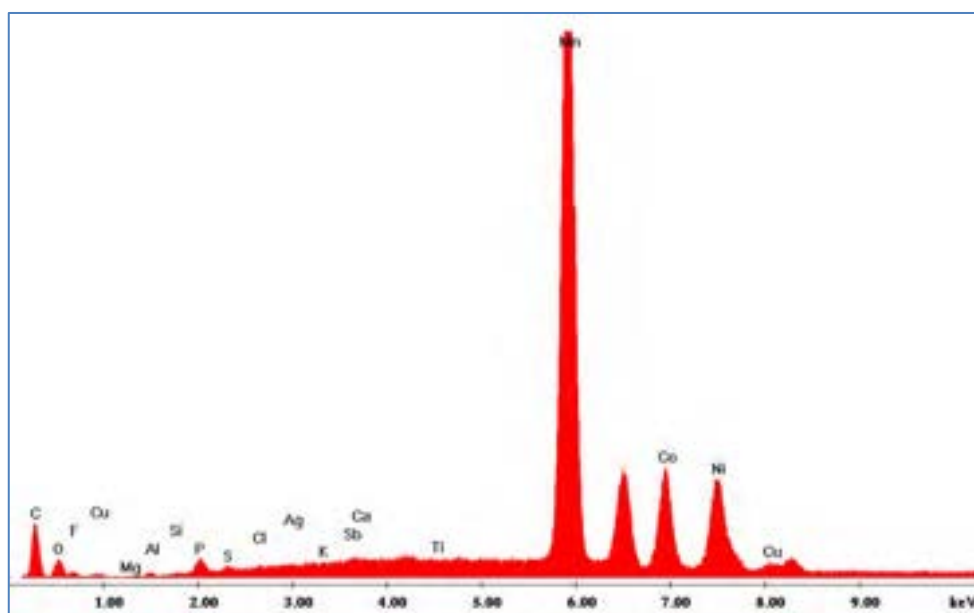


Figura 35 Residui batteria incendiata, campione 4B. Analisi microscopica SEM-EDS.

Ovviamente, in questo caso i problemi di campionamento sono molto diversi, poiché se non sussiste il problema dell'apertura della batteria in sicurezza, la disomogeneità dei campioni raccolti comporta un maggior numero di analisi ma anche una incertezza maggiore 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). È evidente che, mentre 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.

2.4 Considerazioni igienistiche e tossicologiche

Dal punto di vista igienistico, le prove effettuate hanno evidenziato come, oltre agli effluenti gassosi, siano possibili immissioni in aria di particolato con caratteristiche tossicologiche rilevanti per la salute degli eventuali esposti, occasionali e non.

L'analisi morfologica dei residui della batteria incendiata evidenzia frequentemente particelle di dimensioni di pochi micrometri ($< 10 \mu\text{m}$, vedi immagini al SEM Figura 36 e Figura 37) che, anche se non direttamente rapportabili al "diametro aerodinamico", possono dare origine in determinate condizioni ad aerosol cosiddetti "respirabili", in grado cioè di penetrare nel tratto respiratorio profondo (alveolare) più sensibile a danni, anche indipendentemente dalla natura chimica del particolato stesso.

Ad esempio, in figura 24 relativa al campione 2b, il materiale esaminato ha un evidente aspetto fibroso (magari non con una struttura cristallina definita) con diametri apparenti delle fibre generabili di pochi micrometri. In base al contenuto al contenuto in SiO_2 , comunque presente, e di ossidi alcalini il particolato aerodisperso generato può presentare caratteristiche di tossicità rilevanti.

In particolari condizioni, frazioni granulometriche del particolato prodotto possono permanere a lungo aerodisperse, il che può rappresentare un importante fattore di rischio chimico per personale professionalmente esposto (o per interventi multipli in casi di emergenza o impegnato in prove in serie sulle batterie dalle fasi produttive sino ai collaudi); questa situazione ricade pertanto nelle valutazioni obbligatorie e specifiche ex D.Lgs. 81/2008.

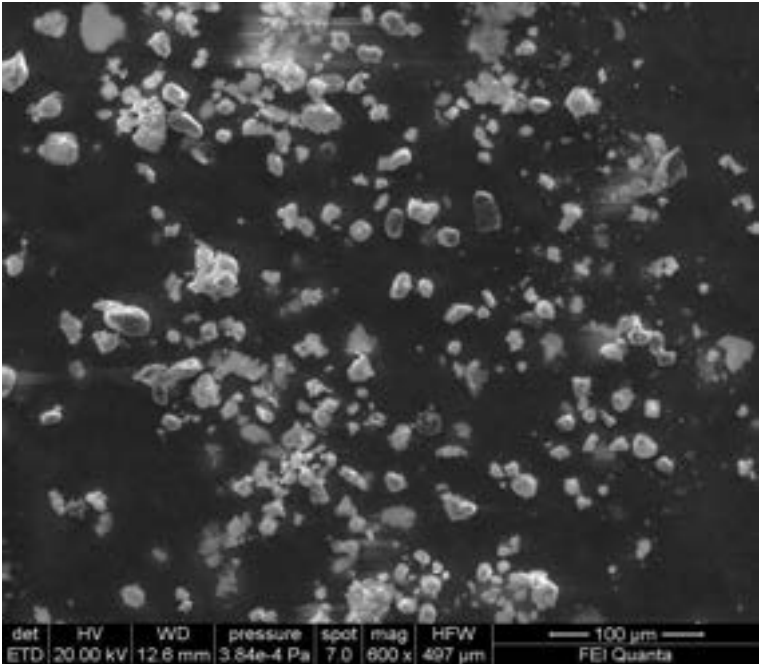


Figura 36 Residui della batteria incendiata. Immagine SEM-ETD.

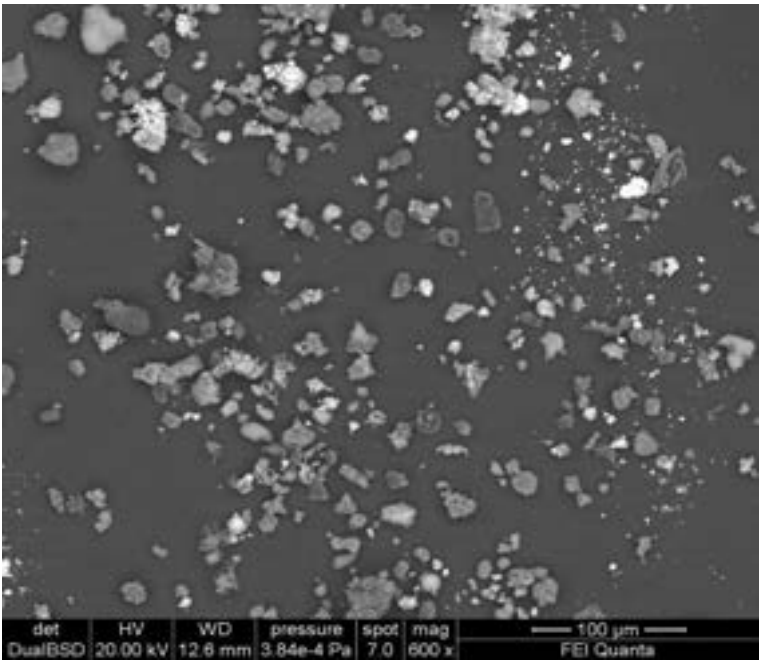


Figura 37 Residui della batteria incendiata. Immagine SEM-BSD.

3 Conclusioni

Le tecniche utilizzate ed i risultati preliminari ottenuti appaiono coerenti con gli scopi della ricerca ed idonei al suo proseguimento; la combinazione con altre tecniche analitiche, come accennato, fornirà risultati utilizzabili sia per la gestione in sicurezza delle prove di abuso, sperimentali o di collaudo in fase produttiva, che per le indicazioni di procedure di intervento nei casi di incidente di vario tipo.

L'attività da prevedere successivamente dovrebbe fra l'altro, comprendere:

- la ripetizione delle procedure analitiche come descritte su batterie usate e/o dismesse per malfunzionamenti, guasti, o semplice raggiungimento dei limiti di utilizzo;
- il campionamento di particolato aerodisperso in ambiente durante il normale funzionamento, in casi pre o post anomalie o guasti, ma soprattutto in corso di stress test;
- analisi del particolato, aerodisperso o residuo depositato, mediante ICP/MS (spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente, Inductively coupled plasma mass spectrometry) per una determinazione quantitativa delle specie in gioco più accurata;
- valutazione igienistica dei dati ottenuti, con 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.)

4 Riferimenti bibliografici

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. A. Rahman, R. Afroz, M. Safrin, "Recycling and disposal of lithium batteries: an economical and environmental approach", *IJUM Eng. J.* 18 (2017) 238–252.
13. 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.
14. M. Cellura, S. Longo, A. Orioli, D. Panno, "Life Cycle Assessment di sistemi per le auto elettriche, Report RdS/2012/ 093", 2011.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.

19. 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.
20. K. Tanong, J. Blais, G. Mercier, "Metal Recycling Technologies for Battery Waste", *Recent Patents Eng.* 8 (2014) 13–23. doi:10.2174/1872212108666140204004041.
21. 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.
22. 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.
23. J. Jaguemont, 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. M.R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani, "Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari, Report RdS/2013/256", 2013.
30. M.R. Mancini, S. Frangini, "Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste: processo eco-sostenibile e innovativo, Report RdS/2014/184", 2015.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. V. Ekermo, *Recycling opportunities for Li-ion batteries from hybrid electric vehicles*, Chalmers University of Technology, 2009.
37. 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.

38. 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.
39. Decreto Legislativo 9 Aprile 2008 n. 81 (Testo unico sulla salute e sicurezza sul lavoro) e s.m.i.

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: Chimica Analitica della Sicurezza (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; ISPESL 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 ad idrogeno. Utilizzo delle più sofisticate tecniche d'indagine elettrochimica (spettroscopia d'impedenza, ciclazioni galvanostatiche, metodi potenziometrici/amperometrici) 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 al 2016 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli studi di Roma "La Sapienza". Titolare di Contratto di Collaborazione dal 2016 presso lo stesso Dipartimento.

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 "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, e "Scienze Ambientali - Chimica ambientale e beni culturali" (corso di laurea triennale in Tecniche della prevenzione nell'ambiente e nei luoghi di lavoro), dall'A.A. 2014/2015, 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.ssa Giovanna Maresca

Titolare di Assegno di Ricerca dall'Ottobre 2016 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli studi di Roma "La Sapienza".

Laurea Triennale in Chimica Industriale curriculum Organico- Biotecnologico. Laurea magistrale in Chimica Industriale, indirizzo ARES (Ambiente Risorse Energia e Sicurezza) con votazione 110/ 110 e lode. Master in Qualità e Sicurezza Agroalimentare. Ha partecipato a diverse conferenze nazionali ed internazionali nell'ambito delle batterie Li-ione.