



Ricerca di Sistema elettrico

# Procedura in sicurezza dell'apertura di celle al litio

Cinzia Di Bari, Massimo De Francesco

## PROCEDURA IN SICUREZZA DELL'APERTURA DI CELLE AL LITIO

Cinzia Di Bari, Massimo De Francesco (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistema avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Sviluppo di una metodologia di apertura in sicurezza di batterie al litio a fine vita

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 LE POTENZIALITÀ DEL RICICLO.....	5
1.2 DIVERSE CHIMICHE E LA PROPOSTA DI MARCATURA IEC.....	6
1.3 LA PREVENZIONE DEI RISCHI NELLA FILIERA PRODUTTIVA DEL RICICLO.....	7
1.4 ORGANIZZAZIONE DELLE RACCOLTA E DEL RICICLO DI BATTERIE ESAUSTE.....	8
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	11
2.1 PROBLEMATICHE CONNESSE ALL'APERTURA DI CELLE LITIO-IONE.....	11
2.1.1 <i>Tipologie di celle Li-ione attualmente in commercio</i> .....	11
2.2 PROCEDURA PER L'APERTURA DELLE CELLE.....	13
2.2.1 <i>Fasi preliminari</i> .....	13
2.2.2 <i>Apertura della cella</i> .....	14
2.2.3 <i>Apertura di celle e batterie Li-ione LiFePO4</i> .....	15
2.3 RISULTATI DELLE ANALISI EFFETTUATE CON L'EDX.....	19
2.3.1 <i>Scelta e Preparazione della cella Litio-ione</i> .....	19
2.3.2 <i>Strumentazione utilizzata</i> .....	19
2.3.3 <i>Misure effettuate e discussione dei risultati</i> .....	20
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
5 APPENDICE.....	24

## Sommario

Giunte a fine vita, le batterie ricaricabili realizzate con tecnologia litio-ione costituiscono un rifiuto pericoloso e, pertanto devono entrare nel ciclo di raccolta, smaltimento e recupero dei materiali, ove possibile.

La Direttiva 2006/66/EC prescrive gli attuali obiettivi di raccolta e riciclo delle batterie usate. In generale, per tutti gli accumulatori e batterie giunti a fine vita gli Stati Membri sono obbligati a raggiungere una efficienza della raccolta pari al 25% delle batterie e accumulatori esausti a partire dal 2012, che diventa pari al 45% a partire dal 2016. Per quanto riguarda, nello specifico, il rateo di efficienza del riciclo delle batterie Litio ione sarà pari al 50%.

Per arrivare al riciclo dei materiali, è necessario raccogliere le batterie e separarle tenuto conto della diversa composizione chimica. A quel punto sarà necessario indirizzarle a processi chimici di recupero dei materiali. Quanto rimane da tali processi dovrà essere smaltito.

Le fasi di raccolta, stoccaggio e recupero di materiali di interesse commerciale includono la separazione delle celle dalle batterie ovvero la rimozione da telefonini, computer o altri dispositivi e il selezionamento in base alle caratteristiche costruttive (design) e alla chimica. Le tecnologie di recupero possono includere anche una fase di apertura delle celle: questa operazione risulta essere fondamentale nelle attività di ricerca e sviluppo di processi di recupero, sia su scala di laboratorio che semi-pilota, ma potrebbe esistere anche su scala industriale.

In questo rapporto si presenta il lavoro effettuato sull'identificazione dei pericoli correlati all'apertura di celle litio-ione e si propone una procedura di apertura in sicurezza delle, nel rispetto della gestione dei rischi per la salute e la sicurezza dei lavoratori e dell'ambiente. Si propone inoltre l'utilizzo di sistemi EDX per l'individuazione della composizione chimica delle celle chiuse.

## 1 Introduzione

La direttiva Europea 2006/66/CE, entrata in vigore il 26 settembre 2006 in tutti gli stati membri UE e recepita nell'ordinamento giuridico italiano con il D.Lgs. 20-11-2008 n. 188 [1] modificato con D. Lgs. 11.02.2011 n. 21 [2], sancisce che tutte le pile ed accumulatori, indipendentemente dalla loro classificazione elettrochimica, devono essere raccolte per poi essere successivamente riciclate. In particolare entro il 2016 si deve raggiungere il 45% di raccolta dell'immesso sul mercato con un target di efficienza del 50% del processo di recupero. Inoltre, i processi di riciclo delle batterie Litio-ione vengono obbligati a raggiungere un minimo di efficienza pari al 50% del peso medio delle batterie [3].

Oltre ad essere un obbligo di legge (per la protezione dell'uomo e dell'ambiente), il processo di riciclo delle batterie esauste, che parte dalla loro raccolta, consente di evitare il depauperamento delle risorse materiali ma anche di realizzare attività imprenditoriali di notevole interesse economico [4].

Tuttavia il riciclo (dei materiali) delle batterie agli ioni litio è un processo complesso, costituito da diverse fasi che vanno dall'apertura in sicurezza delle batterie, alla separazione dei diversi componenti, e al recupero dei materiali, in cui sono da valutare e gestire rischi chimici differenti, quali la presenza di metalli a potenziale attività cancerogena, di vapori tossici e di litio metallico anche in forma libera, che può essere causa di incendi ed esplosioni se non adeguatamente gestito.

La Direttiva 2006/66/CE, è stata modificata dalla direttiva 2008/103/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 19 novembre 2008 e, inoltre, la Decisione 2009/603/CE della Commissione, del 5 agosto 2009, stabilisce gli obblighi di **registrazione dei produttori di pile e accumulatori** in conformità della direttiva 2006/66/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, ovvero ai fini della semplificazione dell'attuazione delle operazioni di riciclo, in quanto "soggetti tenuti al finanziamento dei sistemi di gestione dei rifiuti di pile e accumulatori". La Direttiva 2006/66/CE definisce il termine "riciclo" (*recycling: the "processing of waste batteries and accumulators for generation of products that can be directly reused in battery production or in other applications or processes"*) escludendo la possibilità di conferimento in discarica o l'incenerimento, incluso quello effettuato con il recupero dell'energia. Nel 2007 (Tabella 1), nell'Unione Europea (UE), è stato raccolto solo il 2,7 % delle batterie immesse sul mercato, ma l'andamento della sola raccolta, come detto sopra è destinato a subire un'impennata verso l'alto.

**Tabella 1. Statistica di raccolta delle batterie esauste nell'UE**

EU sales figures, return flows and collection rates of Li-ion batteries (2002–2007)  
(source: ACCUREC Recycling).

	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Sales in tonnes	3771	4977	6712	8210	9138	13,181
Return in tonnes	17	54	170	175	418	354
Collection in %	0.5	1.1	2.5	2.1	4.6	2.7

### 1.1 Le potenzialità del riciclo

Si calcola [5] che almeno un terzo dei costi di produzione delle batterie Litio-ione sia dovuto ai materiali, ovvero al costo dei metalli presenti come tali o in forma di ossidi o altri composti chimici.

Nel 2006 gli Stati Uniti (28,4 %) e l'Europa (27,2%) hanno avuto la più alta percentuale, a livello mondiale, di consumo di batterie Litio-ione. Per contro il loro tasso di produzione era solo, rispettivamente, pari allo 0,4 % e 2% della produzione mondiale: più del 90% delle celle erano prodotte in Giappone, Corea del Sud e Cina. Il Giappone era il maggior produttore (40%) [6].

Nel 2008 sono state vendute più di 3 bilioni di celle Litio-ione [7]. Nel 2007, in Europa, le vendite erano 3,5 volte più alte che nel 2002, con un rateo di raccolta delle batterie esauste pari solo al 3%. Nel 2008 la Germania ha avuto un picco di consumo pari al 50% del consumo europeo, a fronte di un livello di raccolta delle batterie esauste pari al 9% del proprio consumo (Figura 1).

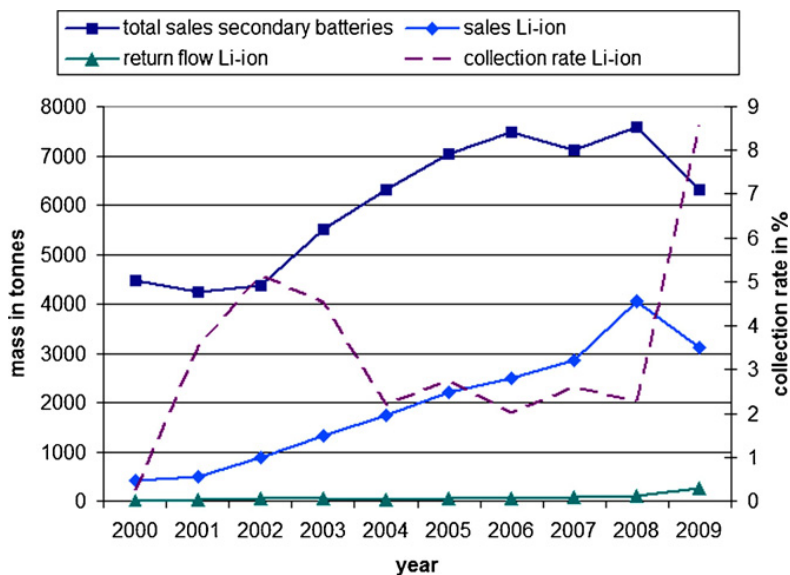


Figura 1. Vendite di batterie Litio-ione in Germania (2000-2009) e flussi di raccolta delle batterie esauste [8].

### 1.2 Diverse chimiche e la proposta di marcatura IEC

Un aspetto davvero critico dello sviluppo del riciclo dei materiali da batterie esauste è la notevole variabilità della loro composizione chimica e la scarsa possibilità conoscerla, giacchè a livello internazionale non sono state diffuse pratiche di etichettatura o marcatura sebbene la IEC, agli inizi del 2000 ne avesse allo studio un modello e l'ANSI si sia premurata di trattare l'argomento (ANSI C18.2M, Parte 1-2007). Sarebbe auspicabile che l'immissione sul mercato di celle e batterie sia subordinato alla loro etichettatura: nessuna normativa specifica ci aiuta. Ma è opinione degli scriventi che questo sia un problema da risolvere se si desidera davvero raggiungere gli obiettivi imposti dalla Direttiva Batterie. Anche in merito alla efficienza del riciclo dei materiali. Infatti, i processi di trattamento e recupero hanno bisogno di essere adeguatamente progettati sulla base della natura e quantità di materiali entranti, sia per garantire una adeguata qualità dei prodotti di riciclo, sia per garantire di operare in sicurezza (Tabella 2).

La questione potrebbe essere diversa per le batterie destinate ad impieghi industriali, ovvero alla realizzazione di sistemi di accumulo stazionario destinati alle reti di accumulo e distribuzione dell'energia elettrica, in quanto si potrebbe contare su sistemi totalmente caratterizzati, viste le stringenti specifiche dei committenti.

Tabella 2. Differenze tra processi di riciclo di batterie Litio-ione.(Fonte: [9])

	Pyrometallurgical	Hydrometallurgical	Physical
<b>Temperature</b>	High	Low	Low
<b>Materials recovered</b>	Co, Ni	Metals, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cathode, anode, electrolyte, metals
<b>Feed requirements</b>	None	Separation desirable	Single chemistry required
<b>Comments</b>	New chemistries yield reduced product value	New chemistries yield reduced product value	Recovers potentially high-value materials; Could implement on home scrap

L'ente di normazione IEC propose [10] prima del 2001, un codice alfanumerico per la marcatura di celle e batterie, così strutturato:

- **Celle cilindriche:** 3 lettere + 5 cifre
- **Celle prismatiche:** 3 lettere + 6 cifre
- **Batterie:** 1 gruppo di cifre, 3 lettere, 2 o 3 gruppi di cifre, trattino, 1 gruppo di cifre

Le tabelle seguenti ne illustrano la struttura e ne esemplificano l'uso per le celle (Tabella 3) e per le batterie (Tabella 4).

**Tabella 3. Proposta di codifica IEC per le celle**

	I lettera (Elettrodo negativo)	II lettera (Elettrodo positivo)	III lettera (forma della cella)		
<b>Celle</b>	I = intercalazione	C = cobalto N = Nichel M = manganese V = vanadio	R = cilindrica	2 cifre: diametro in mm	3 cifre: altezza, fino al decimo di mm
			P = prismatica	3 cifre: I cifra, spessore in decimi di mm II cifra, larghezza (mm) III cifra altezza (mm)	
	Nota 1. Se una delle dimensioni supera 100 mm, viene fatta seguire da uno <i>slash (solidus:/)</i>				
Nota 2. Se una delle dimensioni è inferiore ad 1 mm, viene preceduta da una <i>t</i> ( $t_{0,7} = 0,7\text{mm}$ )					
<b>Esempio</b>	La sigla ICR18650 corrisponde a:		I = elettrodo negativo ad intercalazione C = elettrodo positivo a base cobalto R = cella cilindrica 18 = diametro 18 mm 650 = altezza pari a 65,0 mm		

**Tabella 4. Proposta di codifica IEC per le batterie**

	Un gruppo di cifre	3 lettere				Trattino (-)	Un gruppo di cifre
		I lettera (Elettrodo negativo)	I = intercalazione				
<b>BATTERIE</b>	Indica il numero di celle collegate in serie	II lettera (Elettrodo positivo)	C = cobalto N = Nichel M = manganese V = vanadio				Indica il numero di celle collegate in parallelo
		III lettera (Forma)	R = cilindrica	<b>2 gruppi di cifre</b>	Diametro e altezza (mm)		
			P = prismatica	<b>3 gruppi di cifre</b>	Spessore, larghezza e altezza (mm)		
Nota 1. Se una delle dimensioni supera 100 mm, viene fatta seguire da uno <i>slash (solidus:/)</i>							
<b>Esempio</b>	La sigla 1ICP206870-2 indica una batteria: costituita da 1 cella in serie e 2 in parallelo. Le celle sono prismatiche con anodo ad intercalazione e catodo a base cobalto ed hanno spessore di 20 mm, larghezza 68 mm, altezza 60 mm.						

### 1.3 La prevenzione dei rischi nella filiera produttiva del riciclo

Già si contano esplosioni [11] presso impianti di riciclo di batterie Litio-ione, in siti di raccolta e nel corso del trasporto delle batterie esauste verso i centri di trattamento. A questo proposito, a seguito di incidenti con conseguenze gravi occorsi nel 2008-2009 durante il trasporto di batterie esauste, il DOT (U.S. Department of Transportation) ha emesso una lettera circolare [12], cui ha fatto seguito lo studio di norme specifiche [13]. Nella Lettera, il DOT ricorda che tutte le batterie sono considerati materiali pericolosi e quindi sono soggette all'HMR (Hazardous Materials Regulations: HMR, 49 CFR Parts 171-180) poiché presentano due



tipi di pericolo: le **sostanze chimiche** che costituiscono le batterie/celle; **l'energia elettrica** in esse accumulata (in quanto la carica residua è sempre diversa da zero). Al fine di prevenire il corto circuito o il danneggiamento fisico delle batterie, raccomanda l'imballaggio singolo con materiali isolanti oppure la separazione di ogni batteria dalle altre o da altri materiali conduttivi e il loro imballaggio sicuro.

La necessità di conoscere la composizione chimica delle celle Litio-ione ai fini dei processi di riciclo viene messa in evidenza dalla Gaines [14] nella figura seguente: questo aspetto è "desiderabile" nei processi idrometallurgici, "necessario" nei processi fisici. Fermo restando che i processi chimici di riciclo iniziano con l'operazione di triturazione delle celle esauste in anidride carbonica o azoto liquido, cioè a temperature al di sotto dello zero e presenza di agenti chimici di per sé inerti, che garantiscono sia il contenimento dei solventi organici volatili e infiammabili, sia il raffreddamento della massa di reazione inibendo l'innesco di reazioni runaway.

#### 1.4 Organizzazione delle raccolta e del riciclo di batterie esauste

La Direttiva 2006/66/CE distingue tra celle e batterie portatili (Figura 2) e industriali. La raccolta dei dispositivi esausti del primo tipo è normalmente effettuato in modo indifferenziato (Figura 3).



Figura 2. Diverse tipologie di celle al litio.



Figura 3. Raccolta indifferenziata di celle e batterie al litio.

Per facilitare il riciclo di batterie NiCad, l'industria delle batterie ha creato la Rechargeable Battery Recycling Corporation (RBRC), posizionando numerosi punti di raccolta (circa 30.000 punti di raccolta tra U.S. e Canada) generalmente presso gli esercizi commerciali dove i consumatori acquistano batterie ricaricabili o dispositivi che le contengono. Vengono raccolte numerose tipologie di batterie, tra cui le batterie Litio-ione per le quali la RBRC ha stimato la raccolta di 1,5 milioni di libbre (1 libbra equivale a circa 0.453 kg) nel 2009. Il programma di raccolta è stato denominato Call2Recycle. Un video [15] divulgativo ne illustra le




modalità di funzionamento. Presso i centri di raccolta è presente tutto il necessario materiale informativo [16].

Per prevenire il corto circuito o il danneggiamento delle batterie (che corrispondono a due delle principale condizioni di rischio esplosione), le batterie o i cellulari vengono introdotti in un sacchetto di plastica e sigillate: i sacchetti sono posti all'interno dei contenitori di raccolta (Figura 4) . Per i dispositivi o batterie più grandi, il consumatore è chiamato a isolarne i contatti con il nastro adesivo messo a disposizione dall'azienda stessa. Le scatole di raccolta vengono prelevate dall'UPS (una nota società di logistica) e trasportate ad un centro di smistamento RBRC e separate per composizione chimica. Da lì vengono smistate verso gli impianti di riciclo (Figura 5). La legge americana sul trasporto di materiali pericolosi 49 CFR 173.185 specifica che le batterie Lito-ione esauste devono essere trasportate agli impianti di riciclo in Classe 9 UN, anche se con i terminali isolati con nastro adesivo.

In Europa, la Germania ha già imprese per la raccolta e il riciclo di batterie esauste, in grado di rispondere alle necessità di differenziare le batterie al Litio, sia portatili che industriali, come la GRS-Batterien ([www.grs-batterien.de](http://www.grs-batterien.de)), dalla cui presentazione si ritiene utile mostrare la seguente figura relativa ad una linea di smistamento (Figura 6). La nostra esperienza con l'EDX ci porta così a considerarne l'impiego industriale su linee di questo tipo.

Nei Paesi Bassi, la Van Peperzeel (<http://www.peperzeel.nl/>) è azienda leader in questo settore. In Figura 7 le immagini mostrano una altra tipologia, probabilmente la più consueta, di linea di selezione di batterie esauste

Recharging the planet. Recycling your batteries.™



## 5 SIMPLE STEPS

FOR SAFELY RECYCLING RECHARGEABLE BATTERIES AND CELLPHONES


**Step 1**  
**DATE & DISPLAY** your Call2Recycle® collection box in a monitored, but viewable, location. Need more boxes? Call 1-877-723-1297 or email [customerservice@call2recycle.org](mailto:customerservice@call2recycle.org) to receive your boxes.

**Step 2**  
**INSERT** one battery or cellphone into a provided bag. For big batteries OR if no bag is available, tape the battery terminals with electrical, duct or masking tape.

**Step 3**  
**PLACE** the bag (or battery with taped terminals) in box.

**Step 4**  
**DOUBLE CHECK** once the box is full:  
 - No trash in the box  
 - Don't overfill box (if box breaks, use a new one)  
 - Every battery or phone must be in a bag (or taped)

**Step 5**  
**SECURE** the box in the manner shown and write your return address on the label before shipping. Boxes come with pre-paid shipping labels, so shipping is free of charge.



**Batteries and Cellphones Accepted:**

- Rechargeable Ni-MH (Nickel Metal Hydride)
- Rechargeable Ni-Cd (Nickel Cadmium)
- Rechargeable Ni-Zn (Nickel Zinc)
- Rechargeable Li-Ion (Lithium Ion)
- Small Sealed Lead Acid (SSLA/Pb)

All models of cellphones and their batteries are accepted, as well as rechargeable batteries up to 11 pounds each

Questions?  
Call 1.877.723.1297 or email [customerservice@call2recycle.org](mailto:customerservice@call2recycle.org)

©2013 Call2Recycle® All Rights Reserved

**Batteries NOT Accepted:**

- Alkaline, Lithium and other non-rechargeable batteries
- Wet cell Ni-Cd
- Wet cell lead acid vehicle batteries

Figura 3. Esempio di linea di selezione di batterie.



Figura 4. Procedura di raccolta di celle.



Figura 5. Linea di selezionamento batterie esauste.

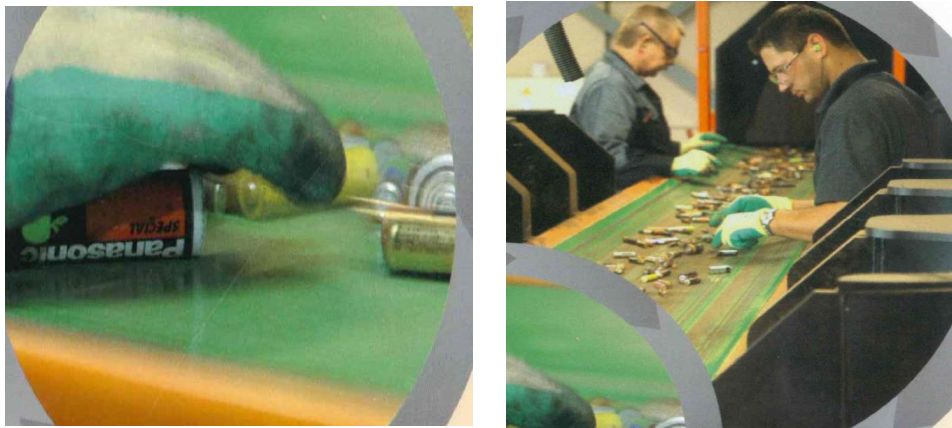


Figura 6. Linea di selezione batterie esauste.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'apertura delle celle Litio-ione è una operazione che non riguarda solo le attività di ricerca e sviluppo, ma anche le attività di gestione delle batterie giunte a fine vita, specialmente le attività che precedono l'apertura stessa.

In questo capitolo: vengono esposte le problematiche connesse all'apertura di celle Litio-ione in sicurezza, compresa la loro marcatura; verranno descritte le fasi di apertura delle celle e lo schema di una procedura di apertura; vengono presentati i risultati di indagini EDX effettuate sulla cella integra e tese al riconoscimento della chimica.

### 2.1 Problematiche connesse all'apertura di celle Litio-ione

#### 2.1.1 Tipologie di celle Li-ione attualmente in commercio

E' noto che con il termine abbreviato "Litio-ione" ("Li-Ion" in inglese) si fa riferimento ad una famiglia di celle elettrochimiche di diversa composizione chimica, in cui i materiali che costituiscono l'elettrodo negativo (anodo) e quello positivo (catodo) sono ospiti di ioni litio che si intercalano all'interno dei materiali elettrodici. Le celle non sono costituite da litio metallico e sono ricaricabili. Ne consegue che non esiste una cella Litio-ione standard.

Una batteria Litio-ione (o "pacco batteria") è realizzata collegando elettricamente due o più celle e aggiungendo:

- Un contenitore esterno
- Elettronica di protezione (PCB, BMU, BMS)

Collegando tra loro più batterie, aggiungendo i dispositivi di controllo (temperatura, tensione, corrente, tempo, ecc.) e comando, si realizzano sistemi di accumulo, di dimensioni e capacità elevati quanto si vuole, utilizzati per l'accumulo stazionario.

Le celle Litio-ione, come già detto nell'introduzione, si diversificano per la composizione chimica (Tabella 5) e per i fattori di forma (Tabella 6). La ragione per cui non esiste un solo tipo di chimica [17], dipende dal fatto che si tratta di una tecnologia ancora non matura e che le attività di R&D sono rivolti alla soluzione di questioni prestazionali, economiche, di sicurezza e di gestione della fine vita.

Dal punto di vista delle prestazioni, è utile effettuare un confronto tra le "chimiche" (Tabella 7).

Porsi all'esterno del *range* di tensione operativa o di temperatura di carica/scarica significa *ab-usare* la cella o la batteria e, quindi, nelle condizioni di rischio di esplosione più volte ricordate (sia per venting che per l'innesco di reazioni di *runaway*).

**Tabella 5. Principali tipologie celle Litio-ione in relazione alla composizione chimica del catodo.**

Material	Chemical formula
Lithium cobalt oxide (LCO)	$\text{LiCoO}_2$
Nickel cobalt aluminum (NCA)	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
Nickel manganese cobalt (NMC)	$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$
Lithium manganese oxide (LMO)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
Lithium iron phosphate (LFP)	$\text{LiFePO}_4$

**Tabella 6. Diversi design per le celle Litio-ione.**

		Esempio
Forma	Cilindrica	Sony 18650
	Prismatica	WB LP
	A bustina ( <i>pouch</i> ) denominate variamente: <i>Li-Po, Li-Ion Polymer, Soft-Pack Polymer, Lithium Polymer Cells</i>	EiG C80
Contenitore	Rigido	Sony 18650, WB LP
	Morbido	EiG C80
Elettrodi	Dispersi in massa	
	Separabili	
Sistemi di protezione	Vario genere	

**Tabella 7. Proprietà delle celle Litio-ione in relazione alla composizione chimica del catodo (Fonte: [4])**

Positive electrode	LCO and NCA	NMC	LMO		$\text{LiFePO}_4$
Negative electrode	Graphite	Graphite	Graphite	Lithium titanate	Graphite
Optimized for	Energy	Energy or Power	Power	Cycle life	Power
Operating voltage range	2.5-4.2 (rarely 4.35)	2.5-4.2 (rarely 4.35)	2.5-4.2	1.5-2.8	2.0-3.6
Nominal voltage	3.6-3.7	3.6-3.7 <sup>21</sup>	3.7-3.8 <sup>21</sup>	2.3	3.3
Specific energy (Wh/kg)	175-240 cyl 130-200 polymer	100-240	100-150	70	60-110
Energy density (Wh/L)	400-640 cyl 250-450 polymer	250-640	250-350	120	125-250
Discharge rate (continuous)	2-3C	2-3C (power cells >30C)	>30C	10C	10-125C
Cycle life (100% DOD to 80% capacity)	500+	500+	500+	4000+	1000+
Ambient temperature during charge (°C)	0-45	0-45	0-45	-20-45	0-45
Ambient temperature during discharge (°C)	-20-60	-20-60	-30-60	-30-60	-30-60

## 2.2 Procedura per l'apertura delle celle

L'esigenza di operare su scala di laboratorio nello sviluppo di processi di recupero di materiale dalle celle Litio-ione *post mortem*, sia per invecchiamento che per guasto, e di spingere l'ispezione visiva delle celle sottoposte a prove di abuso anche al loro interno, ci ha posto il problema di aprire in sicurezza questi dispositivi. Lo stesso problema si pone a livello industriale negli impianti di trattamento delle celle giunte a fine vita per il recupero di materiali, specialmente nel caso di processi diversi da quelli classici del tipo idro e piro metallurgico.

Ricordiamo che, nel corso del ciclo di vita di una cella Litio-ione, il rischio di incendio ed esplosione è connesso alle seguenti condizioni [18]:

- Presenza di impurezze dei materiali
- Abuso elettrico
  - o Overcharging: sovraccarica al di sopra della tensione massima indicata dal costruttore
  - o Overdischarging: sottoscarica al di sotto della tensione minima indicata dal costruttore
  - o Short circuit
- Abuso meccanico
- Abuso termico: funzionamento o stoccaggio al di sopra della temperatura massima di esercizio indicata dal costruttore

### 2.2.1 Fasi preliminari

Prima di arrivare ad aprire una cella Litio-ione, è necessario effettuare le seguenti operazioni, la più importante delle quali è l'identificazione della composizione chimica. Supponiamo di partire da un pacco batteria o da sistema di accumulo, in Tabella 8 si presentano le operazioni che dovranno essere svolte.

Sia su scala industriale che su scala di laboratorio, devono essere osservate le regolamentazioni nazionali in materia di tutela della salute e della sicurezza dei lavoratori (in Italia: D.Lgs. 81/08); su scala industriale devono essere applicate quelle sulla prevenzione del rischio di incidenti rilevanti (in Italia: D. Lgs. 334/1999 come modificato dal D.Lgs. 238/2005) e le norme di prevenzione di emissioni atmosferiche-suolo-acque dannose per l'uomo e l'ambiente (In Italia: Testo unico ambientale: D. Lgs. 152/06 come aggiornato dal D. Lgs. 36/2010). Tutte le norme richiamate impiantano la prevenzione sulla eliminazione di ciò che è pericoloso e, ove ciò non sia possibile, sulla sostituzione di ciò che è pericoloso con quanto lo sia meno e, comunque, sostanzialmente sono basate sulla identificazione dei pericoli e la valutazione dei rischi del processo produttivo, ovvero di ogni singola fase, per poi contenere il rischio mediante informazione e formazione, procedure di lavoro, l'uso di dispositivi di protezione collettiva e, infine, l'uso di dispositivi di protezione individuale.

Al momento, per quanto riguarda la presente attività di ricerca, abbiamo: identificato le operazioni preliminari all'apertura della celle; appreso dalle fonti consultate che è necessario evitare il cortocircuito e il danneggiamento dell'involucro e che, pertanto, tali operazioni vanno effettuate su celle con terminali isolati o inserite in una bustina di materiale plastico che ne garantisce l'isolamento elettrico.

**Tabella 8. Operazioni preliminari all'apertura di una cella Litio-ione.**

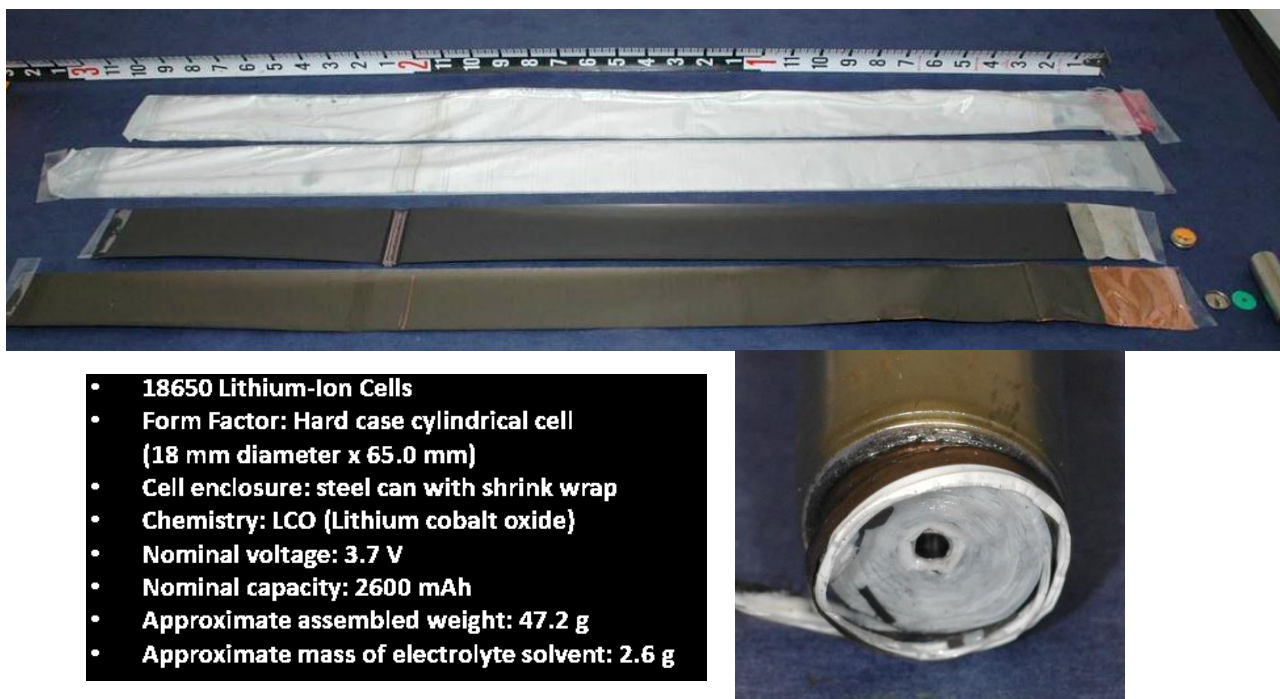
RIF.	OPERAZIONE	DESCRIZIONE	COSA FARE	OUTPUT
1	<b>Smontaggio pacco batteria o sistema di accumulo</b>	Separazione delle celle dal contenitore	Prelevare le celle e isolare i contatti con nastro isolante o nastro adesivo.	Celle Litio-ione (+ contenitore, elettronica, cavi collegamento, ecc.)
2	<b>Verifica integrità e Identificazione delle celle</b>	Ispezionare le celle e verificarne l'integrità  Identificare la tipologia e la composizione chimica della cella	- Osservazione della cella - Acquisizione delle Specifiche tecniche (ST) - Acquisizione della Scheda di Sicurezza (SDS o MSDS)	Scheda "anagrafica" sulla quale riportare: - Codice stampigliato e significato - Composizione chimica (Da SDS) - ST



<b>3</b>	<b>Separare le celle secondo la loro chimica</b>		
<b>4</b>	<b>Separare le celle danneggiate da quelle integre</b>	<b>4.a Celle integre</b>	Verificare lo stato di carica ed eventualmente portare a 0V
		<b>4.b Celle danneggiate</b>	Ispezione visiva. La cella può presentarsi: - rigonfiata - con segni di abuso - con fuoriuscita di materiale - con bruciature o presenza di materiale fuso
			Annotare le osservazioni sulla scheda anagrafica

### 2.2.2 Apertura della cella

Dopo aver effettuato le operazioni preliminari, a seconda del destino della cella aperta, probabilmente sarà necessario verificare lo stato di carica della cella e scaricarla a 0V. Questa operazione si configura, come richiamato più avanti, come abuso elettrico e, come tale, va gestito. Nel nostro laboratorio la scarica viene effettuata lentamente, in modo da garantire eventuale dissipazione del calore, e con il monitoraggio di temperatura della cella, da personale con esperienza e formazione specifica in materia di rischio elettrico. L'apertura della cella scarica risulta senz'altro facilitata, comunque sarà bene operare sui margini del contenitore ed utilizzare utensili di taglio di materiale ceramico. La protezione delle mani e delle vie respiratorie è necessaria, dovendo manipolare prodotti chimici pericolosi per la salute (tossici e talvolta cancerogeni; nanopolveri). Nei casi più frequenti, il materiale all'interno delle celle si presenta "spalmato" su film di polietilene, rame, alluminio (Figura 8 e Figura 9).



- **18650 Lithium-Ion Cells**
- **Form Factor: Hard case cylindrical cell (18 mm diameter x 65.0 mm)**
- **Cell enclosure: steel can with shrink wrap**
- **Chemistry: LCO (Lithium cobalt oxide)**
- **Nominal voltage: 3.7 V**
- **Nominal capacity: 2600 mAh**
- **Approximate assembled weight: 47.2 g**
- **Approximate mass of electrolyte solvent: 2.6 g**

Figura 7. Cella cilindrica (Fonte: [18]). Dall'alto verso il basso: separatore, separatore, catodo su foglio di alluminio, anodo su foglio di rame.





- Lithium-Polymer Cells
- Form Factor: Li-polymer (soft pack) cell
- Dimensions: 6 mm thick x 41 mm x 99 mm
- Cell enclosure: aluminum foil with polymer coating
- Electrode configuration: jelly roll (as opposed to stacked)
- Chemistry: LCO (Lithium cobalt oxide)
- Nominal voltage: 3.7 V
- Nominal capacity: 2700 mAh
- Approximate assembled weight: 50.0 g
- Approximate mass of electrolyte solvent: 4.0 g



Figura 8. Cella *soft pouch* (Fonte: [18]). Dall'alto verso il basso: separatore, separatore, anodo su foglio di rame, catodo su foglio di alluminio.

### 2.2.3 Apertura di celle e batterie Li-ione $\text{LiFePO}_4$

Candidate alla realizzazione di sistemi di accumulo stazionario, la tecnologia Litio-ione a base di fosfati di ferro mostra elevate prestazioni, maggiore sicurezza e migliori possibilità di efficienza del riciclo dei materiali: tutte questioni in corso di approfondimento presso i laboratori dell'ENEA, nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico.

In proposito è stato recuperato ed esaminato il Manuale Utente [19] delle celle prodotte dall'azienda cinese Winston Battery Ltd (Figura 10), con catodo Litio-Ittrio-Ferro fosfato.

Degni di interesse alcuni video disponibili su Youtube (Appendice) che, relativamente a celle Litio ferro fosfato, mostrano gli effetti degli scenari di abuso o malfunzionamento più volte richiamati.

Il Manuale è scritto in cinese e inglese ed è ricco di figure: sebbene il doppio testo possa confondere il lettore, le informazioni presenti sono di buona qualità e le figure rendono efficace la comunicazione.

La struttura delle singole celle è definita (Figura 11), come il posizionamento (e l'esistenza) di una valvola di sicurezza. Su ogni cella è stampigliato un codice a barre corrispondente ad un codice alfanumerico adottato dal produttore su base volontaria, che ne facilita il riconoscimento e fornisce informazioni su:

- produttore
- tipologia di catodo
- -la tensione di esercizio
- la capacità nominale

Tra le tante informazioni utili, vi sono note sulle condizioni di manipolazione, tra le quali l'informazione di non aprire la cella o violare il dispositivo di sicurezza (Figura 12). Le azioni da evitare sono descritte in testo e presentate in figura. La gestione di fuoriuscita di materiali, del *venting* o di eventuale incendio della cella, la rottura di celle stesse e l'intervento in questi casi di emergenza, come anche l'equipaggiamento necessario per l'intervento sono descritti e raffigurati (Figura 13).

Le immagini avvisano che, sia in caso di fumo che di incendio della cella, si sviluppa acido fluoridrico (HF) già a 150 °C e che, in caso di superamento della temperatura di esercizio ed inizio fumosità la cella deve essere immersa in acqua fredda e, in caso di incendio, il personale preposto all'intervento può immergerla in acqua fredda o intervenire con un estintore ad anidride carbonica (Figura 14).

L'opuscolo è corredato di Scheda di Sicurezza secondo le norme dell'Unione Europea, ma non quelle vigenti (CLP-REACH) (Figure 15-17).



Figura 9. Manuale della cella al litio Winston.

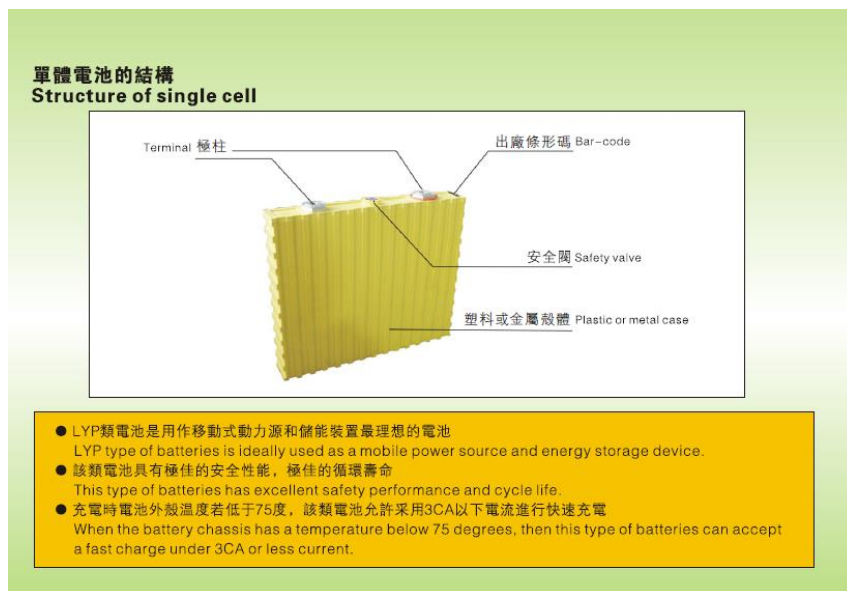


Figura 10. Srtuttura della cella al litio.

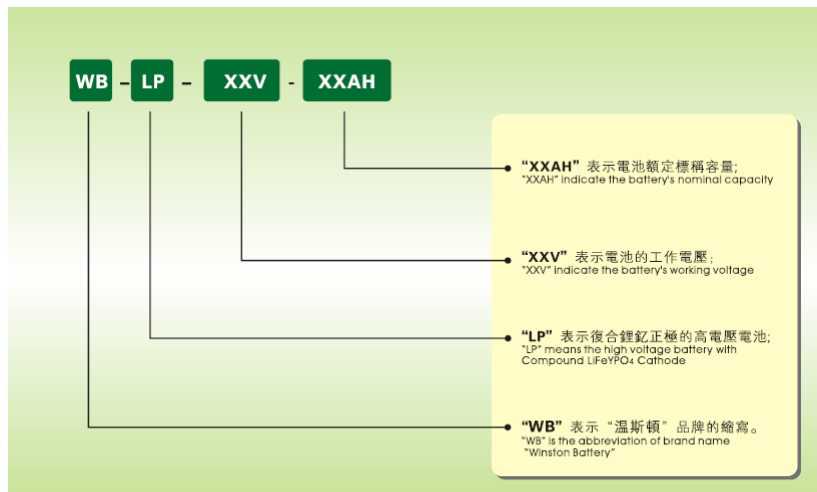


Figura 11. Codici di riconoscimento delle celle.

溫斯頓稀土鋰鈣電池是一種大容量，高功率，長壽命和安全性極佳的動力和儲能裝置，在日常使用時必須遵循正確的使用方法，按規定操作與存放，祇有這樣，使用任何一種類型的電池才能得心應手。

Winston Rare Earth Lithium-ion Yttrium Battery is a storage device with large capacity, high power density, long life and safety performance. During actual application, it is necessary to follow the instructions as below. Only in this way, it is the best guidance for any model of our batteries.

**操作 Operation**

不得拆卸分解、擠壓、刺穿電池，不得將電池正負極短接，不得加熱電池，不得將電池擲入火中，不得將不同品牌（如我司電池與其他公司電池）、不同類型（如LYP與LP）、不同容量以及新舊電池混用。

Do not disassemble, squeeze or pierce the battery, Do not make the cathode and anode short circuit, Do not heat the battery, Do not throw it into the fire, Do not use together the battery of different brand (for example, battery and other company’s battery), different type (for example, LYP and LP), different capacity as well as the new and old.

**存放 Storage**

電池需要存放在涼爽通風的地方（最佳溫度為 $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ），電池放置需與牆壁保持適當距離，遠離潮濕、熱源。將電池保持在初始包裝中直至使用。

需要長期存放的電池，不能倒置儲存，首先將電池充電至荷電的40-60%。以後需每月檢查電池的開路電壓，確定存放的同批電池的電壓一致，或相差不大，如發現電壓低於3.0V應盡快補充充電。一般正常情況下電池每月自放電率在3%左右，每半年補充充電一次即可。

14

Figura 12. Istruzioni di sicurezza.



Figura 13. Raccomandazioni per l’uso.

**急救措施一：裸露電池**  
First aid treatment I : Uncovered Cell

裸露的電池  
Uncovered cell

將裸露的電池泡入水中  
Put the uncovered cell into water

裸露的電池被水完全浸泡  
Uncovered cell gets fully soaked by water

裸露電池與水接觸不會發生任何危險!  
There is no danger when uncovered cell contacts with water!

39

**危機處理一：電池燃燒及冒煙**  
Crisis treatment I : Battery emits smoke or fire

電池只有在濫用的情況下，受到外來火源引燃，才有可能出現滲漏或燃燒等意外。  
The internal material will leak or get fire only when the battery is misused, and ignites.

在電池破裂冒煙或燃燒的情況下，首先應疏散危險區人員並提供排煙的通風口，同時立即用水噴淋或將燃燒冒煙的電池浸泡在水中。  
If the battery break, smoke or burn, please firstly evacuate the people in dangerous area and provide smoke intake, and put out the fire by water or put the smoking battery into water.

濫用引起  
Burning caused by misuse

用水噴淋或將燃燒冒煙的電池浸泡在水中  
Spray the battery with water or put the smoking or burning battery into water

42

Figura 14. Istruzioni di sicurezza/1.

電池在150°C情況下使用或濫用會導致滲漏，蒸發、分解、釋放易燃電解質。在燃燒中可能會形成氟化物(HF)與磷氧化物，電解質中的LiPF6與水發生的化學反應將產生氟氧化物及二氧化碳。  
If the battery used at temperature of 150°C or misused in other ways, the internal composition may leak, vaporize or decompose and the flammable electrolytic material will release. While battery burning, there may be fluoride (HF) and phosphide coming into being, and if the LiPF6 in the electrolyte contact with water, it will produce fluorine-oxide and carbon dioxide.

電池在150°C情況下使用或濫用導致滲漏  
The battery is used at temperature of 150°C or misused in other ways

在燃燒中可能會形成氟化物(HF)與磷氧化物  
Fluoride(HF) and phosphide may come into being while battery burning

**危機處理一：滅火媒介**  
Crisis treatment I : Extinguishing Media

如電池冒煙或燃燒，最好的解決方法是採用水噴淋或將冒煙燃燒的電池浸入到水中。  
If the battery smoke or get fire, the best solution is to spray the smoking or burning battery with water or put them into water.

也可使用D型滅火器，CO<sub>2</sub>幹燥化學物質。  
The alternative solutions are Type D fire extinguisher, CO<sub>2</sub> chemical desiccations.

將冒煙燃燒的電池浸入水中  
Put the burning battery into water

也可使用D型滅火器，CO<sub>2</sub>干燥化學物質或泡沫滅火器  
Type D fire extinguisher, CO<sub>2</sub> chemical desiccations

Figura 15. Istruzioni di sicurezza/2.

**材料安全數據表 (根據 EEC Directive 93/112/EC 制定)**  
MATERIAL SAFETY DATA SHEET (According to EEC Directive 93/112/EC)

**1 名稱：鋰離子充電電池 Name: Li-ion rechargeable battery**

**1.1 產品：鋰離子動力電池**  
Product: Li-ion power battery  
IEC 名稱: IEC Name:

**型號 Model: WB-LYP、WB-LP**  
電池化學系統：摻雜鋰、氧化釷、鉀、鈉、氯化物等元素  
Electrochemical system : mixed Lithium, Yttria, Phosphide, Fe, Fluoride compound.

電極 Electrode	負極 Negative electrode 碳 / 石墨 Carbon / Graphite 納米纖維素 Nano cellulose	正極 positive electrode LiFePO <sub>4</sub>	粘結劑 Binder 水溶性 Solvent
電解液 Electrolyte	在混合的有機溶液中溶解 Solution of Lithium hexafluorophosphate (LiPF <sub>6</sub> ) in a mixture of organic solvents**		
額定電壓 Rated voltage	3.3 伏 (V)		

\*\* 碳酸乙烯 (EC) + 碳酸二乙基 (DMC) + 碳酸二乙基 (DEC) + 醋酸乙基 (EA).  
\*\* Ethylene Carbonate (EC) + Diethyl Carbonate (DMC) + Diethyl Carbonate (DEC) + Ethyl Acetate (EA).

**1.2 供應商 Supplier:**  
名稱：溫斯頓電池製造有限公司 Winston Battery Limited  
地址：中國深圳公明李鬆前第三工業區  
Address: NO.3 Industrial Zone, Lisongliang Village, Gongming Twon, Shenzhen City, China  
電話 Tel: +86-755-8602 6789 傳真 Fax: +86-755-8602 6678  
緊急郵箱: winston@winston-battery.com 網址: www.winston-battery.com

Figura 16. Istruzioni di sicurezza/3.



## 2.3 Risultati delle analisi effettuate con l'EDX

### 2.3.1 Scelta e Preparazione della cella Litio-ione

Le misure EDX sono state effettuate su una cella EiG C80 con geometria *soft-pouch* e catodo NiCoMn, già studiata [20] dal punto di vista della sicurezza, nel laboratorio UTTEI VEBIM. Sulla base della scheda di sicurezza (SDS) e di tali studi, è stata ipotizzata la composizione chimica, descritta in Tabella 9.

La cella era giunta a fine vita al termine di prove prestazionali effettuate nell'ambito della RSE da UTTEI-VEBIM. Essa aveva una carica residua compatibile con i limiti di sicurezza forniti dal costruttore (3,8 V) che, a contatto con il porta campioni dell'EDX si è scaricata producendo una scintilla (arco elettrico) con fusione dell'acciaio nel punto di contatto, configurandosi un Quasi-Incidente.

La cella è stata riportata presso il nostro laboratorio, dove gli esperti hanno provveduto alla scarica lenta a 0V (condizione di *Overdischarge*). In queste condizioni è stato possibile effettuare le misure desiderate.

**Tabella 9. Composizione chimica di una cella Litio-ione EiG C80 (Fonte: Rds/095/2012).**

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

### 2.3.2 Strumentazione utilizzata

Le misure presentate in questa sezione sono state effettuate con uno Spettrometro a fluorescenza X a dispersione di energia (EDX: Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) EDX 720 Shimadzu (Figura 18) equipaggiato con portacampioni piatto in acciaio (Figura 19).

Uno spettrometro a fluorescenza EDX irraggia un campione con raggi X e misura l'energia della fluorescenza X generata per determinare il tipo e la quantità degli elementi chimici presenti nel campione. Si tratta di una tecnica non distruttiva che può essere impiegata su solidi, polveri, liquidi, film sottili, oggetti.



**Figura 17. EDX 720 Shimadzu (Fonte: Shimadzu).**



**Figura 18. EDX equipaggiato con piatto portacampioni.**

### 2.3.3 Misure effettuate e discussione dei risultati

Le misure sono state effettuate sui due lati della cella, che generalmente presenta una asimmetria della posizione esterna dei terminali (rame e alluminio o nichel) (Figura 20), che corrisponde alla situazione interna. Le misure si riferiscono perciò all’involucro della cella (Figura 21) e al lato corrispondente al terminale di rame (Figura 22 e Tabella 10).



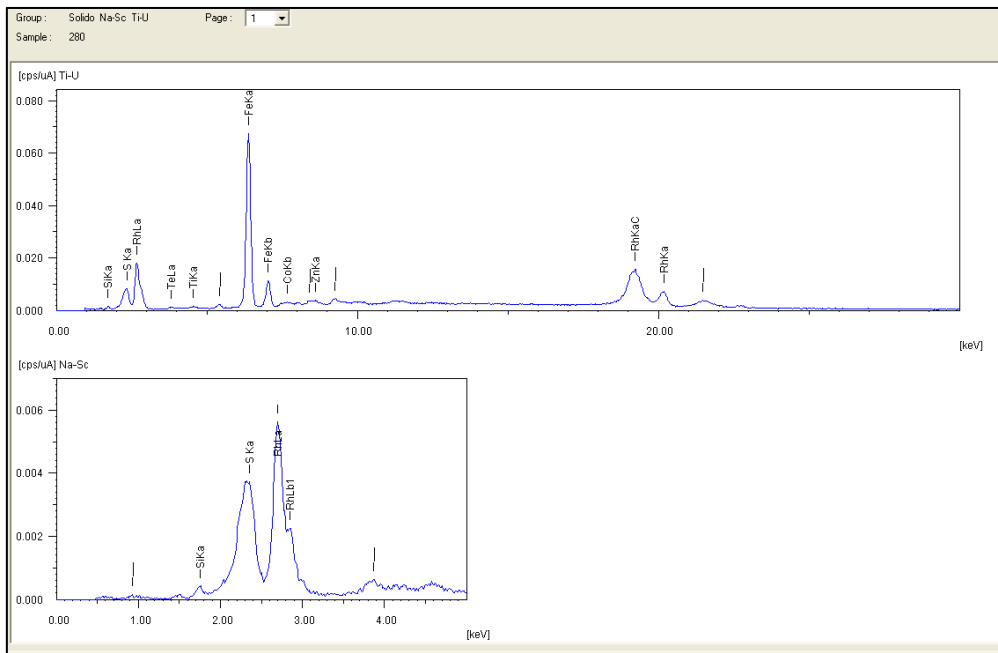
**Figura 19. Asimmetria dei collettori**

Contrariamente a quanto immaginato, l’involucro esterno non risulta essere un composto a base di Alluminio, bensì trattasi di una sottilissima lamina di lega base Ferro (oltre 90%) con aggiunta di Titanio, come dimostra lo spettro in Figura 21. Questo potrebbe spiegare i casi di corrosione degli involucri delle celle a bustina rilevati dalla NASA[21].

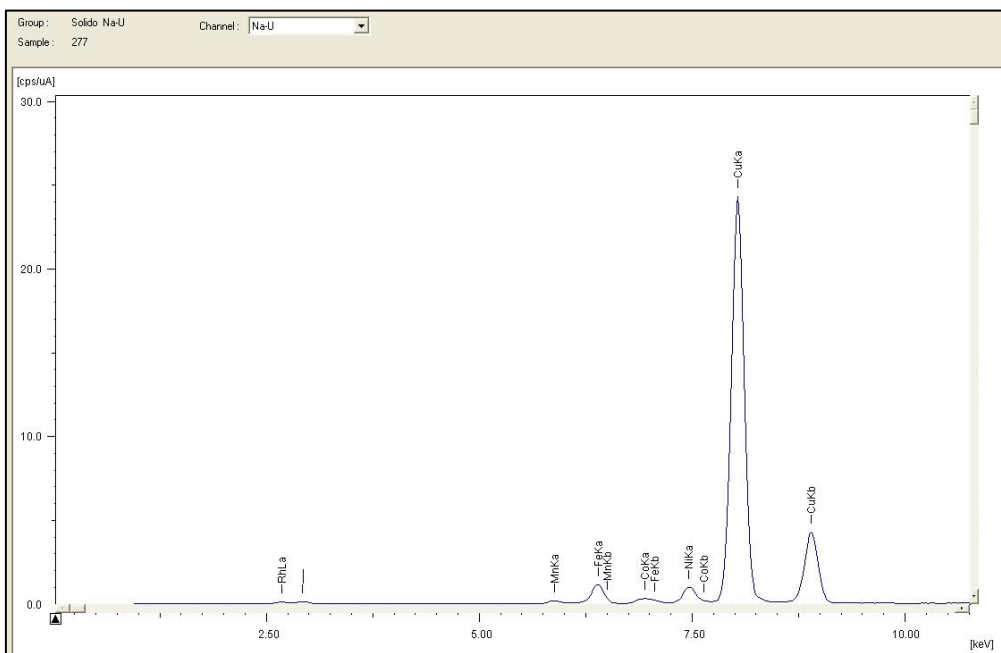
In merito alla composizione chimica interna, si è vista la presenza di Co, Mn, Ni. Dalla scheda di sicurezza fornita dal produttore della cella risulta anche Alluminio. Dalle misure effettuate in EDX non viene confermata la presenza: questo può essere dovuto alla schermatura da parte degli altri elementi presenti con energie di fluorescenza caratteristiche più elevate di quella dell’alluminio.

L’analisi mostra un segnale elevato per il rame, rispetto agli altri elementi: questo perché la radiazione x incontra prima la lamina di rame su cui è depositato il materiale elettrodico e poi il materiale stesso, attenuandone il segnale di risposta.





**Figura 20. Spettro EDX dell'involucro esterno cella EiG C80.**



**Figura 21. Spettro EDX interno cella EiG C80, lato rame.**

**Tabella 10. Analisi semiquantitativa lato rame (% atomiche, fatto 100 la somma degli elementi tabellati)**

Analyte	Result	(Std. Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Intensity
Cu	91.783 %	( 0.079)	Quant.-FP	CuKa	222.5539
Ni	3.743 %	( 0.019)	Quant.-FP	NiKa	8.1010
Fe	3.254 %	( 0.014)	Quant.-FP	FeKa	9.6865
Mn	0.669 %	( 0.008)	Quant.-FP	MnKa	1.4747
Co	0.550 %	( 0.007)	Quant.-FP	CoKa	1.9204

Dunque, l'esame all'EDX della cella EIG C80 *soft-pouch* si è svolto senza la necessità di aprire la cella, consentendone la individuazione della tipologia (LiNMC) composizione chimica. La tecnica è rapida e non distruttiva. I risultati ottenuti rendono opportuno impostare una campagna di monitoraggio di celle Litio-ione di diversa chimica e diversa geometria, al fine di verificare la possibilità di utilizzare questa tecnica su linee industriali di selezionamento.

### 3 Conclusioni

L'apertura delle celle Litio-ione comporta dei pericoli che possono essere affrontati operando con personale esperto munito degli adeguati dispositivi di protezione individuale e in presenza di una vasca di raffreddamento ad acqua corrente. E' consigliabile operare in presenza di un estintore a CO<sub>2</sub> con personale adeguatamente addestrato al suo utilizzo specifico.

Il recupero dei materiali dalle celle Litio-ione può essere facilitato da numerose strategie, attualmente allo studio del gruppo di lavoro del SAE<sup>1</sup>, come: lo sviluppo di una configurazione standard che consente l'utilizzo, a livello industriale, di processi meccanizzati; La standardizzazione della composizione chimica e l'etichettatura delle celle/batterie che semplificano, riducono i tempi di selezionamento, migliorando l'efficienza del riciclo; una progettazione dei pacchi batteria e dei sistemi d'accumulo finalizzata al loro smontaggio facilita la separazione dei materiali. In particolare, si ritiene di raccomandare l'obbligatorietà della stampigliatura di un codice alfanumerico e di un codice a barre su celle e batterie Litio-ione in quanto trattasi di operazione a basso impatto economico con importanti ricadute su tutto il ciclo di vita di queste tecnologie.

I risultati ottenuti all'EDX rendono opportuno impostare una campagna di monitoraggio di celle Litio-ione di diversa chimica e diversa geometria, al fine di verificare la possibilità di utilizzare questa tecnica su linee industriali di selezionamento.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. D.Lgs. 20-11-2008 n. 188, recante: "Attuazione della direttiva 2006/66/CE concernente pile, accumulatori e relativi rifiuti e che abroga la direttiva 91/157/CEE". Pubblicato nella Gazz. Uff. 3 dicembre 2008, n. 283, S.O.
2. DECRETO LEGISLATIVO 11 febbraio 2011, n. 21 recante: "Modifiche al decreto legislativo 20 novembre 2008, n. 188, recante l'attuazione della direttiva 2006/66/CE concernente pile, accumulatori e relativi rifiuti e che abroga la direttiva 91/157/CEE, nonché l'attuazione della direttiva 2008/103/CE. (11G0059) (GU n. 61 del 15-3-2011)
3. EC Directive 2006/66/EC: Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC; EC Directive 2008/103/EC: Directive 2008/103/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 amending Directive 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators as regards placing batteries and accumulators on

<sup>1</sup> L. Gaines (Argonne National Laboratory), "Recycling of Li-ion batteries", Illinois Sustainable Technology Center, University of Illinois, 15 novembre 2011.

the market; EC Directive 91/157/EEC: Council Directive of 18 March 1991 on batteries and accumulators containing certain dangerous substances (91/157/EEC).

4. T. Georgi-Maschlara, B. Friedricha, R. Weyheb, H. Heegnc, M. Rutzc. Journal of Power Sources 207 (2012) 173– 182.
5. T. Georgi-Maschlara, B. Friedricha, R. Weyheb, H. Heegnc, M. Rutzc. Journal of Power Sources 207 (2012) 173– 182.
6. R. Weyhe, ACCUREC Recycling GmbH: Final Report of the Research Project Recovery of Raw Materials from Li-ion Accumulators, Supported by the German Federal Ministry of Education and Research, Support Code 01RW0405, Mülheim a. d. R., 2008.
7. C. Pillot, Batteries 2009 – The International Power Supply Conference and Exhibition, Cannes, 30.09–02.10, 2009.
8. J.L. Fricke, Erfolgskontrolle, Annual reports 2000–2008 according to §10 BattV; GRS–Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (Ed.), Hamburg, 2001–2009.
9. L. Gaines (CTR - Argonne National Laboratory), “Recycling of Li-Ion batteries”. University of Illinois, 15 novembre 2011.
10. Linden-Reddy, Handbook of Batteries. Ed. 2001
11. Exponent Failure Analysis Associates, Inc., “Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment”, Final Report, July 2011, Fire Protection Research Foundation. Pagina 81.
12. PHMSA-2009-0095-0181
13. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION, Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration. “Hazardous Materials; Transportation of Lithium Batteries. Regulatory Impact Analysis, Regulatory Flexibility Analysis”. Docket No. PHMSA–2009-0095. June 2014
14. . Gaines (CTR - Argonne National Laboratory), “Recycling of Li-Ion batteries”. University of Illinois, 15 novembre 2011.
15. <http://www.youtube.com/watch?v=qpjUGqCFJxM#t=172>: For Call2Recycle Collection Sites: How to Safely Recycle Rechargeable Batteries
16. [http://www.call2recycle.org/wp-content/uploads/C2R257\\_5\\_Steps\\_Generic.pdf](http://www.call2recycle.org/wp-content/uploads/C2R257_5_Steps_Generic.pdf)
17. Technical Notes: “Lithium-ion Battery Overview”. Lighting Global, Issue 10 May 2012.
18. R. Thomas Long, Mike Kahn, Celina Mikolajczak.” Lithium-Ion Battery Storage and Use Hazards”. SUPDET 2013 Orlando, FL.
19. <http://en.winston-battery.com/index.php/products/download-center/category/oper>
20. C. Di Bari, RDS/2012/095.
21. Eric Darcy (NASA-JSC), “Li-ion Pouch Cell Designs. Are They Ready for Space Applications?”. Large Li-ion Battery Technology and Application Symposium of the Advanced Automotive Battery Conference. 8 Feb 2012, Orlando, FL. <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20120000040.pdf>.

## 5 Appendice

### Apertura e o abuso di celle Litio ferro fosfato.

11 Video disponibili su Youtube.

1. [http://youtu.be/eb\\_s2i8MKf4](http://youtu.be/eb_s2i8MKf4)

“LiFePo4 Battery technology”

2. <http://www.youtube.com/watch?v=5NnF56Yy6ow>

“LiFePO4 battery 20Ah Discharging Test”. A pack of 11 cells.

3. <http://www.youtube.com/watch?v=SVMuaDnsqiA>

“Disassembly Of A Lithium Polymer (Lipo) Battery”. 23/giu/2013. *What's inside a lithium polymer battery pack? Not much. In this case, six pouch cells with 5.8Ah (amp-hours) nominal capacity, nominal voltage is 3.7V (volts) per cell, making this a 22.2V battery pack since all cells are connected in series. Use extreme caution when working with lipo batteries. Store them in a place that would allow them to burn without setting your house on fire. Lipo batteries (many different brands) have been known to catch fire a day after having fallen to the ground, not having shown damage. Never charge without supervision. Use only appropriate chargers. Never over-charge. Never over-discharge.*

4. <http://www.youtube.com/watch?v=XymqQ-YlfJ0>

“LiFe safer than LiPo?”. 25/mar/2013. *Are LiFePO4 batteries really safer than LiPo batteries, especially when used in RC transmitters? Well if abused, they do puff, just like a lipo, but after I spent some time trying to resuscitate a puffed LiFe transmitter battery, I eventually decided to subject it to significant electrical and physical insult -- to see if I could make it vent flame and smoke like lipos do.*

5. <http://www.youtube.com/watch?v=p21iZVFHEZk>

“LiFePo4 crashtest - Lithium Ionen Crashtest”. Cella WBLYP160AHA

6. <http://www.youtube.com/watch?v=EMARDvMz62A>

“CALB LiFePO4 puncture test”. 23/ott/2013

7. <http://www.youtube.com/watch?v=dJWCneOr2Rg>

“Lifepo4 prismatic\*fun with cells packs\*”. *Wow that was not fun. ypedal you where right. opening these cases is a pain in the ass. and stinky :). One pack is finished. well sort a i still need to repack it. back in the metal box.*

8. <http://www.youtube.com/watch?v=XZf2pKzBErk>

“LiFePO4 Battery PENETRATION TEST 2”.

9. <http://www.youtube.com/watch?v=DrUYJCdW4yw>

“LiFePO4 test – borrowed”

10. <http://www.youtube.com/watch?v=3-BFWSqZ6ls>

“LiFePo4 SinoPoly 3.2V 100Ah Thermal Runaway”. 06/giu/2013

11. <http://www.youtube.com/watch?v=KWJQruI3oI4>

„LiFePo4 battery crash test”. *I use LiFePo4 in my electric bike! And its interesting to know what will happend if it ll get some damage!*

---