



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di celle litio-ione con sistemi di imaging

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

DIPARTIMENTO DI CHIMICA



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/PAR2017/177

CARATTERIZZAZIONE DI CELLE LITIO-IONE CON SISTEMI DI IMAGING

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Materiali e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Tecniche di imaging per la caratterizzazione dell'invecchiamento delle celle litio-ione"*

Responsabile scientifico ENEA: Natascia Andrenacci

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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 RASSEGNA BIBLIOGRAFICA.....	5
2.2 CELLE EIG-CO20 A FINE VITA.....	5
2.3 SCARICA DELLE CELLE EIG-CO20 A FINE VITA	7
2.4 CAMPIONAMENTO E ANALISI DI GAS E VAPORI RILASCIATI DA UNA CELLA EIG-CO20 A FINE VITA RIGONFIA	8
2.5 APERTURA DELLE CELLE EIG-CO20 A FINE VITA	12
2.6 ANALISI SEM-EDS DELLE CELLE EIG-CO20 A FINE VITA	14
2.6.1 <i>Cella EIG-CO20 a fine vita #7</i>	15
2.6.2 <i>Cella EIG-CO20 a fine vita #2 rigonfia</i>	19
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24
APPENDICE: CURRICULA DEI COMPONENTI IL GRUPPO DI STUDIO	26

Sommario

L'argomento è stato inizialmente trattato nel PAR 2016 dallo stesso titolo "Tecniche di Imaging per la caratterizzazione dell'invecchiamento delle celle Litio-Ione".

Si è revisionata la ricerca bibliografica con risultati analoghi: sono reperibili numerosi lavori scientifici che forniscono 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, come già segnalato, è che le batterie prese in esame sono di tipologia e dimensione estremamente variegata (spesso non di esclusiva 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, inoltre, non sono centrati sul cambiamento morfologico e strutturale delle celle, per uso o abuso, ma hanno altre finalità: non si riscontrano pertanto studi sistematici ed esaurienti sulla caratterizzazione chimica di batterie che evidenzino le variazioni di composizione o strutturali in funzione della "età lavorativa" o di eventuali stress subiti dalla batteria stessa. La problematica riveste interesse anche al fine di ottimizzare le metodiche di recupero/riciclaggio dei materiali (per le quali comunque la bibliografia reperibile è abbondante, pur con tutte le differenziazioni sopra ricordate).

Nel progetto complessivo il riferimento è a prove che possano caratterizzare le modificazioni strutturali e di composizione delle batterie litio ione dall'inizio vita, durante la loro vita definibile "normale" e sino alla fine vita "fisiologica", in assenza quindi di condizioni di abuso o stress traumatico di diversa origine.

Nelle prove effettuate nel PAR 2016 si è proceduto alla caratterizzazione di una cella vergine (EiG modello CO20) in modo da avere, perlomeno nel caso specifico, una sorta di "punto zero" sul quale modulare le prove successive e sulle cui caratteristiche valutare i dati sperimentali ottenuti su celle usate o dismesse.

L'analisi della cella vergine aveva comportato la messa a punto di una procedura specifica provvisoria per la sua apertura, che per motivi di sicurezza va effettuata a batteria scarica. Le caratteristiche della procedura sono descritte nel seguito.

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti sia nel PAR 2016 che in quello attuale 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. Nel PAR 2016, l'analisi di una cella nuova non aveva evidenziato particolari disomogeneità in tutta la superficie del catodo, dell'anodo e del polimero. Come accennato, questa tecnica analitica permette di stabilire un punto di inizio, in modo da poter studiare successivamente le differenze che si manifestano in una cella dello stesso tipo dopo un periodo di normale (o anormale) funzionamento o in prossimità della sua "fine vita" prevista.

L'attività successiva è consistita in:

- ripetizione delle procedure analitiche come descritte su batterie dello stesso tipo a fine vita;
- analisi ulteriori mediante tecniche alternative, per la caratterizzazione di diverse problematiche occorse durante la normale vita delle celle.

Dal punto di vista ambientale, la ricerca può contribuire, come sopra detto, sia a definire modalità di utilizzo ottimale delle batterie, sia a caratterizzarla, al termine della sua vita "normale" o anticipata per malfunzionamenti, al fine di migliorare le procedure di smaltimento o di recupero.

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'analisi delle tecniche di imaging applicabili alle celle litio-ione. Lo scopo finale è di individuare e caratterizzare i principali cambiamenti chimico-fisici che si accompagnano al processo di invecchiamento (più o meno fisiologico) delle celle, in modo sia di individuare gli effetti dei singoli fattori di stress sull'evoluzione della struttura interna delle celle litio ione, sia di sfruttare questi dati per ottimizzare la gestione delle celle stesse, nella loro vita operativa e nel loro destino (smaltimento o recupero) a fine vita.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Rassegna bibliografica

L'aggiornamento della rassegna bibliografica ha confermato le indicazioni già a suo tempo acquisite 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).

Non si riscontrano però studi esaurienti sulla caratterizzazione chimica di batterie che evidenzino le variazioni di composizione o strutturali in funzione della "età lavorativa" o di eventuali stress subiti dalla batteria stessa.

La problematica riveste interesse anche al fine di ottimizzare le metodiche di recupero/riciclaggio dei materiali (per le quali comunque la bibliografia reperibile è abbondante, pur con tutte le differenziazioni sopra ricordate).

2.2 Celle EiG-C020 a fine vita

Al fine di valutare le alterazioni subite da celle EiG-C020 usate, in quella condizione denominata "fine vita", sono state effettuate delle prove su materiali forniti dal referente scientifico ENEA, nella fattispecie due celle EiG-C020 identificate con #7 e #2.

Le citate pouch cell EiG-C020 di capacità nominale 20 Ah, dichiarate a fine vita (quindi precedentemente sottoposte a cicli di carica e scarica), sono state fornite a seguito di prove di invecchiamento. In particolare, la cella #7 è stata invecchiata con una corrente di scarica di 5 C e profondità di scarica 30%-70%; la cella #2 è stata invecchiata con una corrente di scarica di 2 C e profondità di scarica 20%-80%.

Da ispezione visiva, le due celle si mostravano nell'aspetto differenti. La cella marcata #7 appariva simile a una cella vergine (Figura 1), la cella marcata #2 appariva visibilmente rigonfia (Figura 2), risultava evidente la formazione di gas interno che ha causato il rigonfiamento dell'involucro contenitore (indice forse di uno stress ulteriore occorso durante l'utilizzo), fenomeno detto *swelling*.



Figura 1 Cella EiG-C020 fine vita #7.



Figura 2 Cella EiG-C020 fine vita #2, visibilmente rigonfia.

2.3 Scarica delle celle EiG-C020 a fine vita

Le celle EiG-C020 a fine vita #7 e #2 sono state scaricate con la procedura messa a punto in precedenza, ottimizzata su una cella EiG-C020 vergine (PAR 2016 citato in precedenza).

In breve, le celle sono state portate a una temperatura di 15 °C e scaricate dalla tensione a circuito aperto fino a un potenziale di 2,5 V/2,8 V vs Li⁺/Li, con un regime di corrente costante pari a 0,35 A, con l'apparecchiatura e secondo i diagrammi riportati in Figura 3 e in Figura 4. Al raggiungimento del limite di tensione inferiore, ogni cella è stata mantenuta al potenziale controllato per qualche ora. La Figura 4 mostra i due profili di scarica in un grafico tensione-tempo. In entrambi i casi la tensione a circuito aperto è compresa tra 3,9 e 4,0 V vs Li⁺/Li, corrispondente ad un elevato stato di carica. La scarica, al valore minimo di tensione impostata, viene completata in minor tempo dalla cella EiG-C020 a fine vita #2 (rigonfia) rispetto alla cella fine vita #7, a testimonianza di una ridotta quantità di carica erogabile dalla cella rigonfia. In entrambi i casi, comunque, il tempo di scarica risulta inferiore al valore atteso (considerata la corrente di scarica rispetto alla capacità nominale, le batterie avrebbero dovuto impiegare teoricamente 57 ore per scaricarsi).



Figura 3 Dispositivo di scarica delle celle EiG-C020.

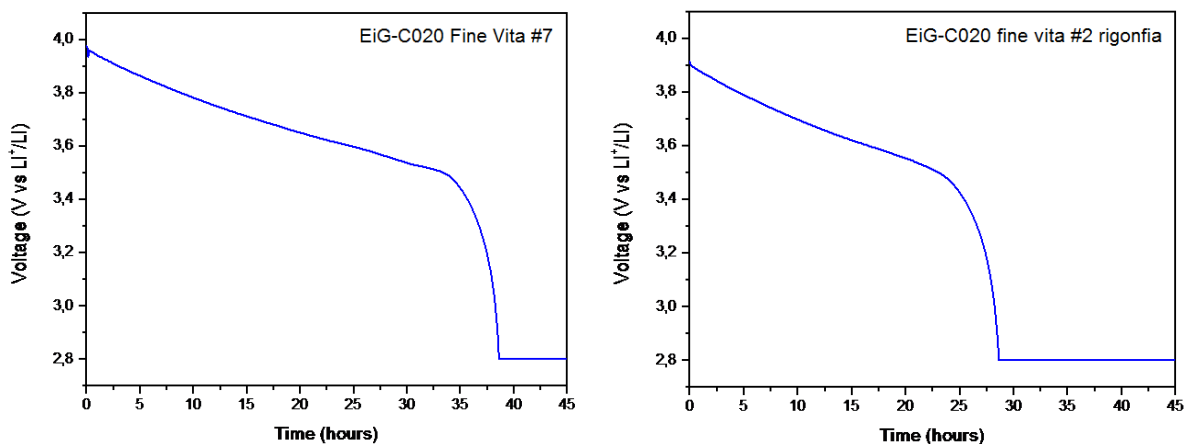


Figura 4 Profilo di potenziale delle curve di scarica delle celle EiG-C020 a fine vita.

2.4 Campionamento e analisi di gas e vapori rilasciati da una cella EiG-C020 a fine vita rigonfia

La cella EiG-C020 a fine vita #2 si presentava visibilmente rigonfia (fenomeno di *swelling*), pertanto si è provveduto a campionare ed analizzare i gas e vapori rilasciati e rimasti intrappolati dentro all'involucro del contenitore prima di aprirla.

Per le procedure di campionamento e analisi la cella è stata preventivamente scaricata. La scarica è stata eseguita a corrente costante secondo le modalità citate in § 2.3 e le procedure di campionamento sono state realizzate sotto cappa nel laboratorio di sicurezza del Dipartimento di Chimica.

I gas e i vapori sviluppati all'interno della cella sono stati campionati con una siringa da gas, perforando l'involucro esterno in prossimità del polo positivo (Figura 5).



Figura 5 Campionamento di gas e vapori sviluppati nella cella EiG-C020 rigonfia.

Durante le operazioni si è prodotta una scintilla con sviluppo locale di calore che ha parzialmente fuso l'ago (in acciaio) della siringa stessa (Figura 6). I vapori prelevati dalla cella (in aliquote da 500 μ L) sono stati inseriti in Headspace Vial da 10 mL con tappo in teflon.



Figura 6 Ago della siringa da gas usata per il campionamento.

Per l'analisi dei gas e dei vapori rilasciati dalla cella EiG-C020 fine vita #2 rigonfia, si è impiegata la tecnica analitica GC-MS (gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa) che permette l'identificazione e la quantificazione di componenti in fase vapore e/o gassosa di una miscela complessa.

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

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

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

Dall'analisi condotta sono stati identificati 6 composti organici volatili: metilformato, etilformato, metilacetato, dimetilcarbonato, etilmetilcarbonato e dietilcarbonato. In Figura 7 è mostrato il TIC (cromatogramma di corrente ionica totale) ottenuto dall'analisi GC-MS e in Tabella 2 sono elencate le sostanze riconosciute e le relative classificazioni GHS/CLP.

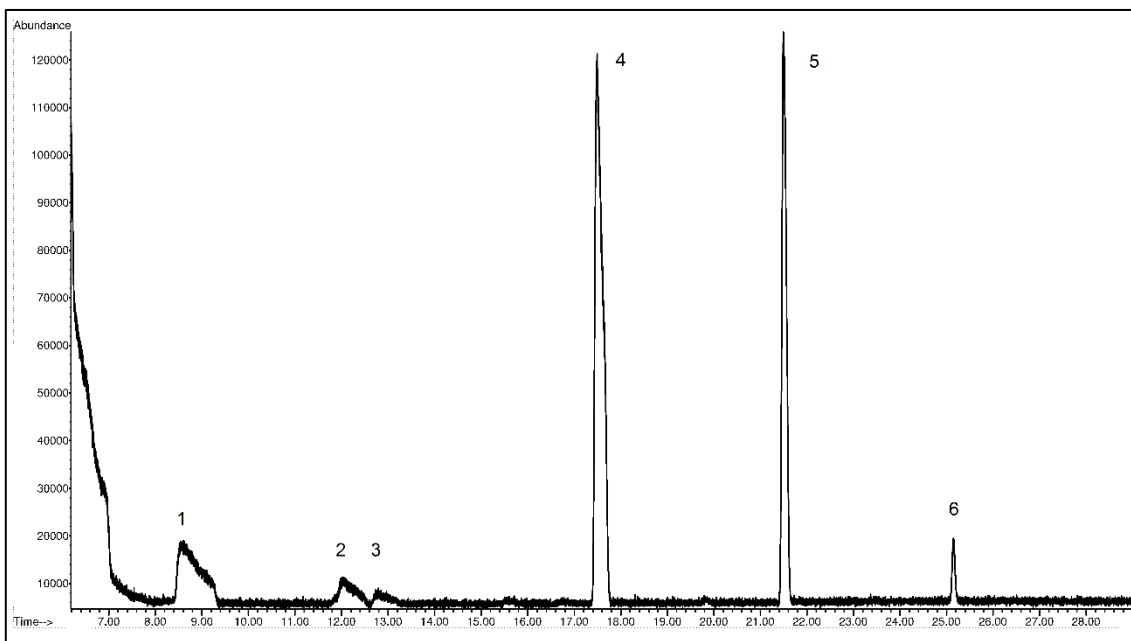
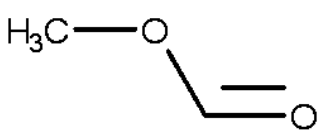

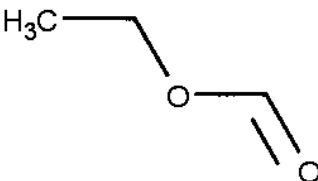

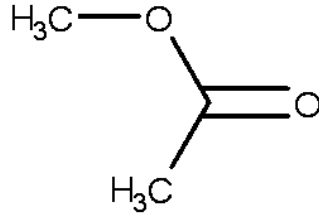


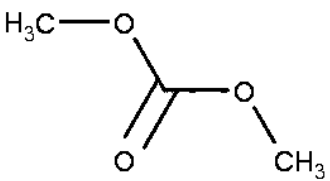

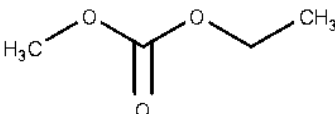

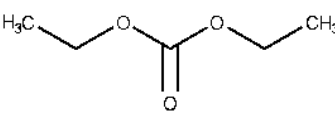




Figura 7 TIC ottenuto dall'analisi GC-MS dei vapori campionati nella cella EiG-C020 rigonfia.
 1) metilformato; 2) etilformato; 3) metilacetato; 4) dimetilcarbonato; 5) etilmetilcarbonato; 6) dietilcarbonato.

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

Sostanza	CAS EC	Molecola	Formula	PM	GHS	CLP
Metilformato	107-31-3 203-481-7		C ₂ H ₄ O ₂	60,05		H224 H319 H302 H335 H332
Etilformato	109-94-4 203-721-0		C ₃ H ₆ O ₂	74,08		H225 H302 H319 H332 H335

Metilacetato	79-20-9 201-185-2		C ₃ H ₆ O ₂	74,08	 	H225 H319 H336
Dimetilcarbonato	616-38-6 210-478-7		C ₃ H ₆ O ₃	90,08		H225
Etilmetilcarbonato	623-53-0 433-480-9		C ₄ H ₈ O ₃	104,10		H225
Dietilcarbonato	105-58-8 203-311-1		C ₅ H ₁₀ O ₃	118,13	 	H226 H319 H335

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

Tra i composti più altobollenti, il dimetilcarbonato e l'etilmetilcarbonato sono classificati in base al CLP come altamente infiammabili (Flam Liq 2; H225), mentre il dietilcarbonato è classificato come infiammabile

(Flam Liq 3; H226), in grado di causare irritazioni della pelle (Skin Irrit 2; H315), severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319) e irritazioni delle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). Il metilformato è classificato come infiammabile (Flam Liq 1; H224), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), nocivo se ingerito (Acute Tox; H302), nocivo se inalato (Acute Tox 4; H332), può causare irritazione alle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). L'etilformato è altamente infiammabile (Flam Liq 2; H225), nocivo se ingerito (Acute Tox; H302), nocivo se inalato (Acute Tox 4; H332), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), può causare irritazione alle vie respiratorie (STOT SE 3; H335). Il metilacetato è altamente infiammabile (Flam Liq 2; H225), in grado di causare severe irritazioni agli occhi (Eye Irrit 2; H319), può causare sonnolenza e vertigini (STOT SE 3; H336).

2.5 Apertura delle celle EiG-C020 a fine vita

Dopo il campionamento di gas e vapori dalla cella #2, le celle EiG-C020 a fine vita #7 e #2 sono state aperte con la procedura messa a punto in precedenza, ottimizzata su una cella EiG-C020 vergine (PAR 2016 citato in precedenza).

L'apertura è stata eseguita in un glove-box chiuso (Dry Box MBraun), ad atmosfera controllata (Ar 1,2 mbar; O₂ < 1 ppm; H₂O < 1 ppm) priva di ossigeno e acqua per evitare reazioni esotermiche o esplosive con i materiali interni alla cella, utilizzando strumenti per il taglio in ceramica (Figura 8).

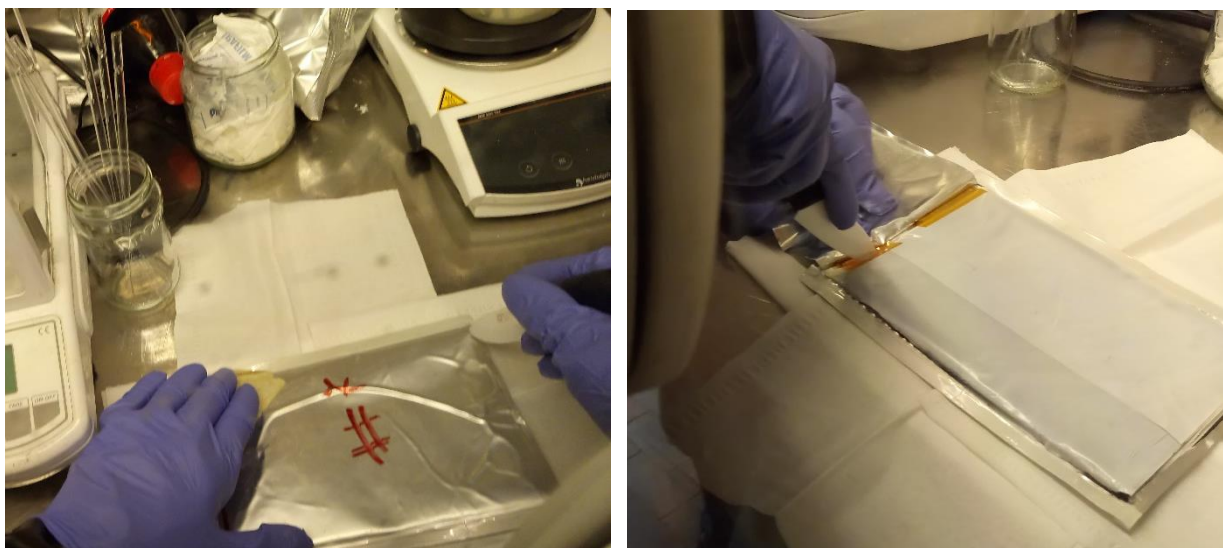


Figura 8 Apertura delle celle EiG-C020 nel glove-box.

Le celle si presentano costituite da 39 elettrodi (rame-alluminio-rame) posti a fisarmonica, separati da un film polimerico (Figura 9).



Figura 9 Cella EiG-C020 fine vita aperta, estratta dalla sua coffee bag.

A prima vista i catodi non sembrano mostrare particolari modificazioni rispetto a una cella vergine (Figura 10) (PAR 2016 citato), mentre i separatori polimerici (Figura 11) e soprattutto gli anodi (Figura 12) sono visibilmente alterati.

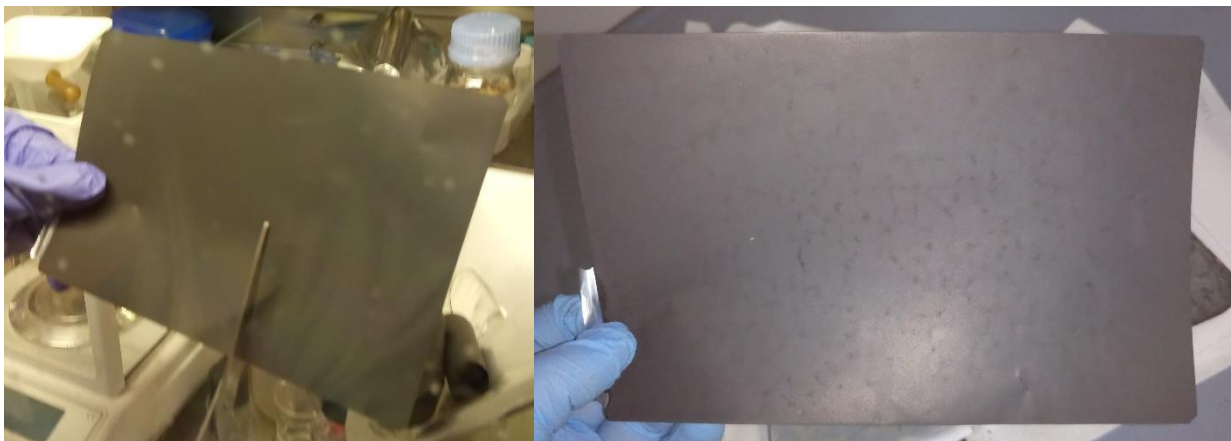


Figura 10 Catodo una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e fine vita (destra).

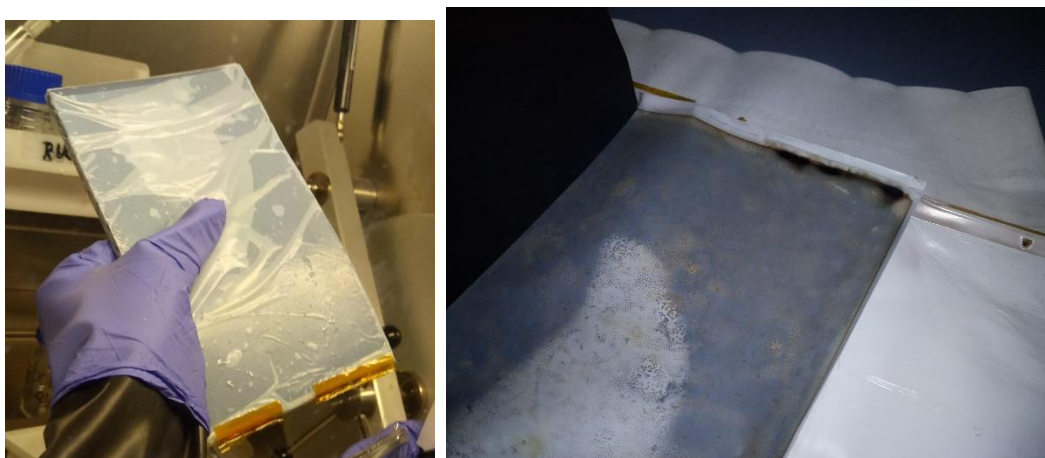


Figura 11 Separatore polimerico di una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e fine vita (destra).

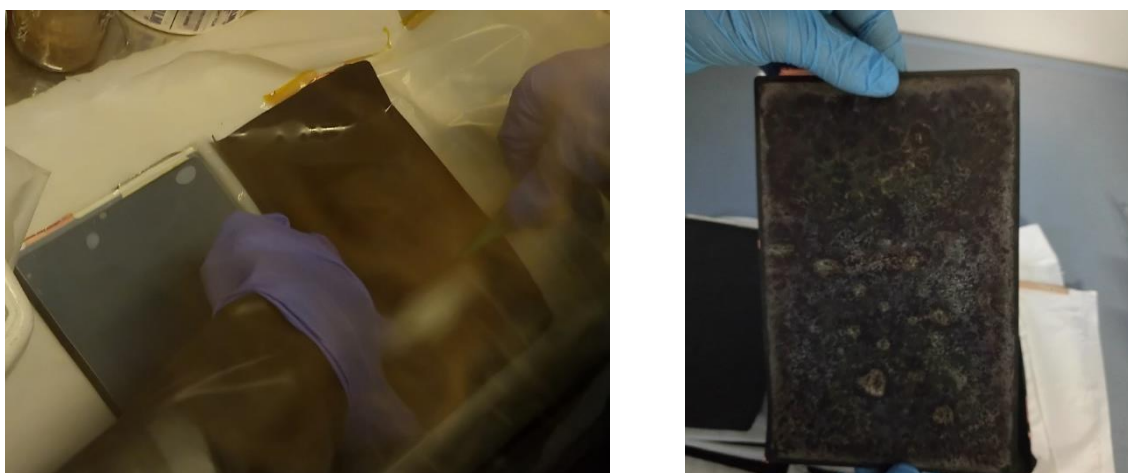


Figura 12 Anodo di una cella EiG-C020 vergine (sinistra) e fine vita (destra).

In particolare, appare molto più alterato l'anodo relativo alla cella EiG-C020 fine vita rigonfia (Figura 13).

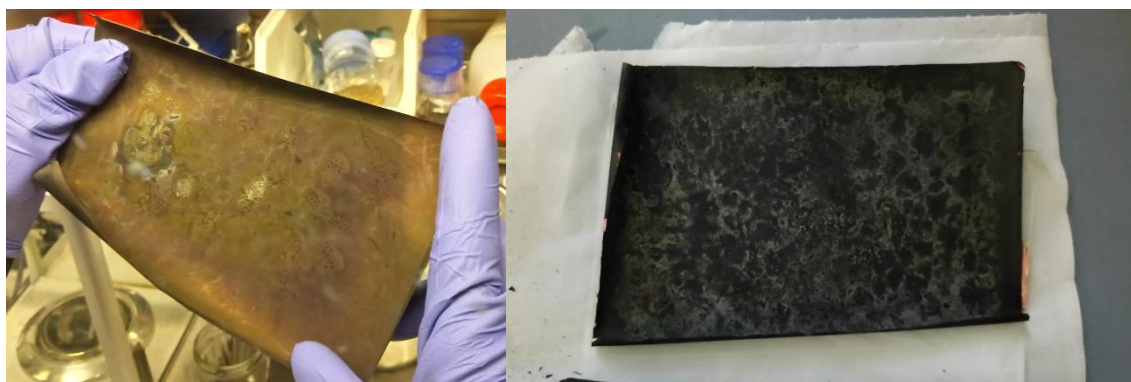


Figura 13 Anodo di una cella EiG-C020 fine vita (sinistra) e fine vita rigonfia (destra).

2.6 Analisi SEM-EDS delle celle EiG-C020 a fine vita

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

Sono stati analizzati campioni di celle EiG-C020 a fine vita indicate nel § 2.2, prelevati da anodo, catodo e separatore polimerico relativi al primo strato di elettrodi e a strati centrali, subcampionando sia la parte centrale del singolo elettrodo che la parte più vicina al bordo.

Al fine di evidenziare le differenze rispetto a una cella vergine, si riportano i risultati ottenuti da analoghe indagini realizzate su una cella EiG-C020 vergine in un precedente rapporto tecnico (PAR 2016 citato).

L'anodo della cella EiG-C020 vergine mostrava una superficie costituita esclusivamente da grafite (Figura 14). Il catodo appariva ricoperto da cobaltite costituita da un ossido di litio, manganese, cobalto e nichel (Figura 15). Il separatore polimerico si presentava costituito da un film di materiale organico (Figura 16).

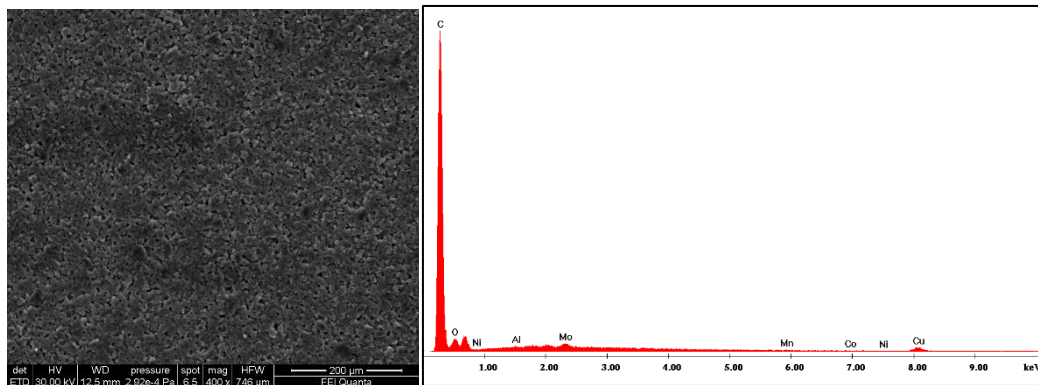


Figura 14 Anodo della cella EIG-CO20 vergine. Immagine SEM-ETD e microanalisi SEM-EDS (PAR 2016 citato).

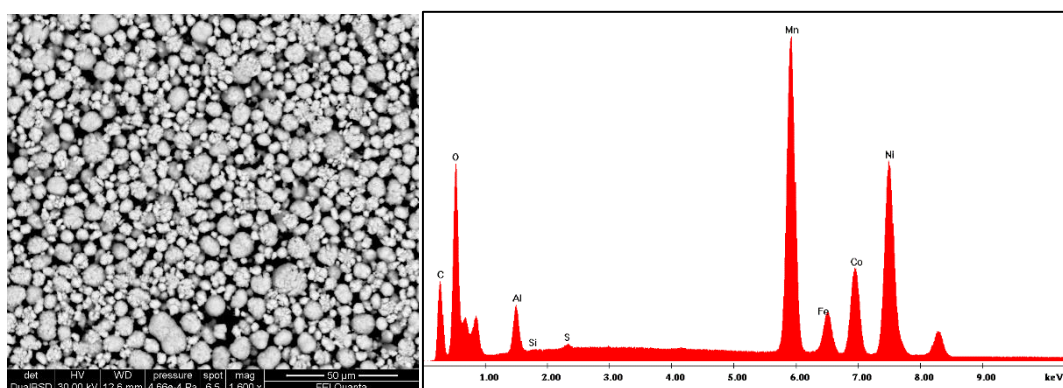


Figura 15 Catodo della cella EIG-CO20 vergine. Immagine SEM-ETD e microanalisi SEM-EDS (PAR 2016 citato).

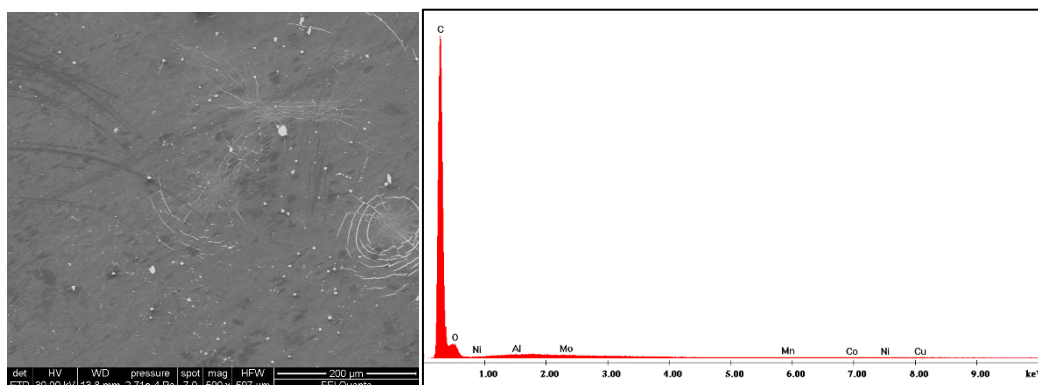


Figura 16 Separatore polimerico della cella EIG-CO20 vergine. Immagine SEM-ETD e microanalisi SEM-EDS (PAR 2016 citato).

2.6.1 Cella EIG-CO20 a fine vita #7

Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm prelevati in diversi punti della cella EIG-CO20 a fine vita #7, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

L'anodo è costituito da una lamina di rame ricoperta da grafite. La superficie dell'anodo, che già ad occhio nudo appariva visibilmente alterata, mostra la presenza di residui "schiumosi" distribuiti omogeneamente (Figura 17), i cui elementi più abbondanti sono risultati ossigeno, fosforo, zolfo e fluoro (Figura 18).

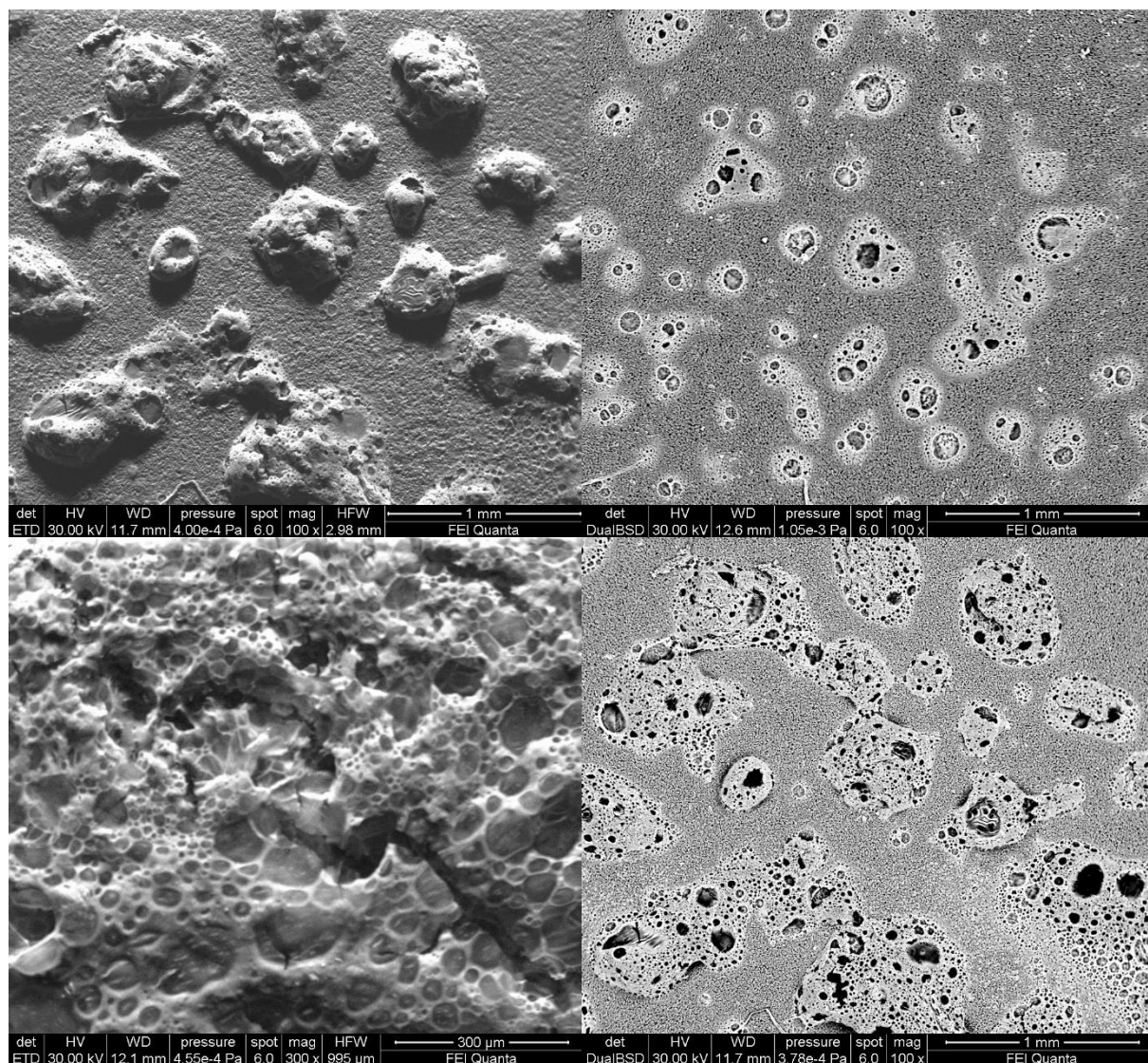


Figura 17 Ando della cella EIG-CO20 fine vita #7. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

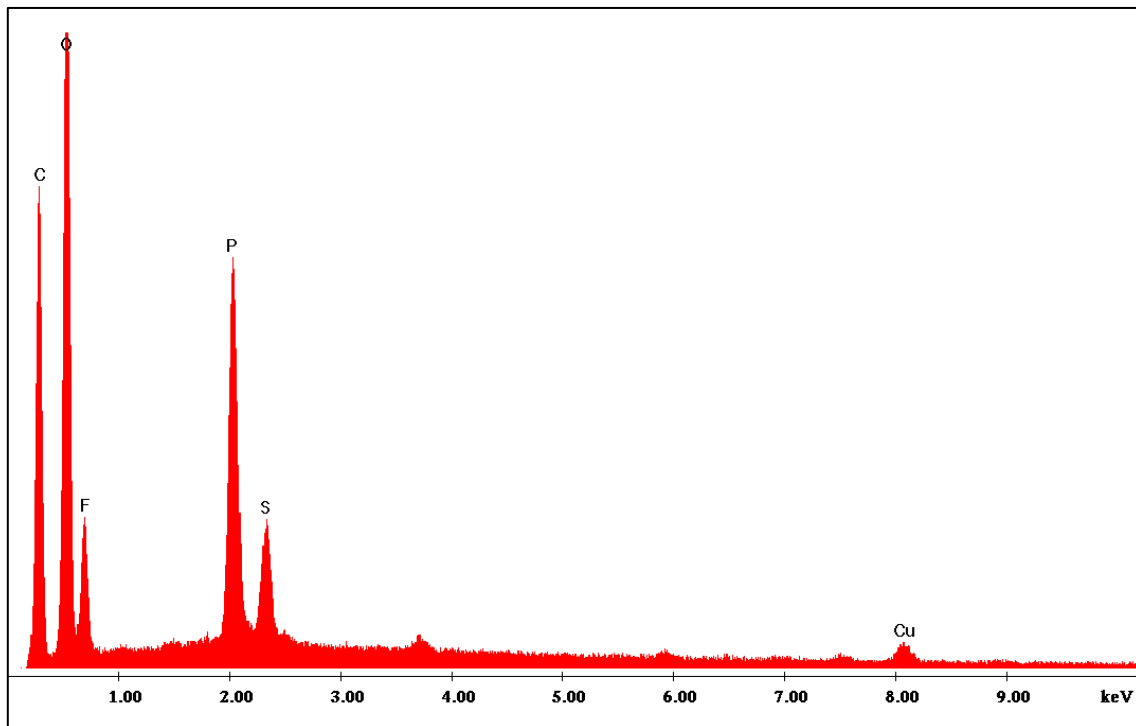


Figura 18 Residui presenti sulla superficie dell’anodo della cella EiG-C020 a fine vita #7. Analisi microscopica SEM-EDS.

Il catodo è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici con dimensioni massime dell’ordine di 10-15 μm . La superficie del catodo della cella EiG-C020 a fine vita #7 appare sostanzialmente analoga a quella di una cella EiG-C020 vergine (Figura 19). Dall’analisi microscopica si nota la presenza aggiuntiva di tracce di alluminio, fosforo, fluoro e zolfo, oltre ai componenti costituenti la cobaltite (ossido di litio, manganese, nichel e cobalto) (Figura 20, Figura 15).

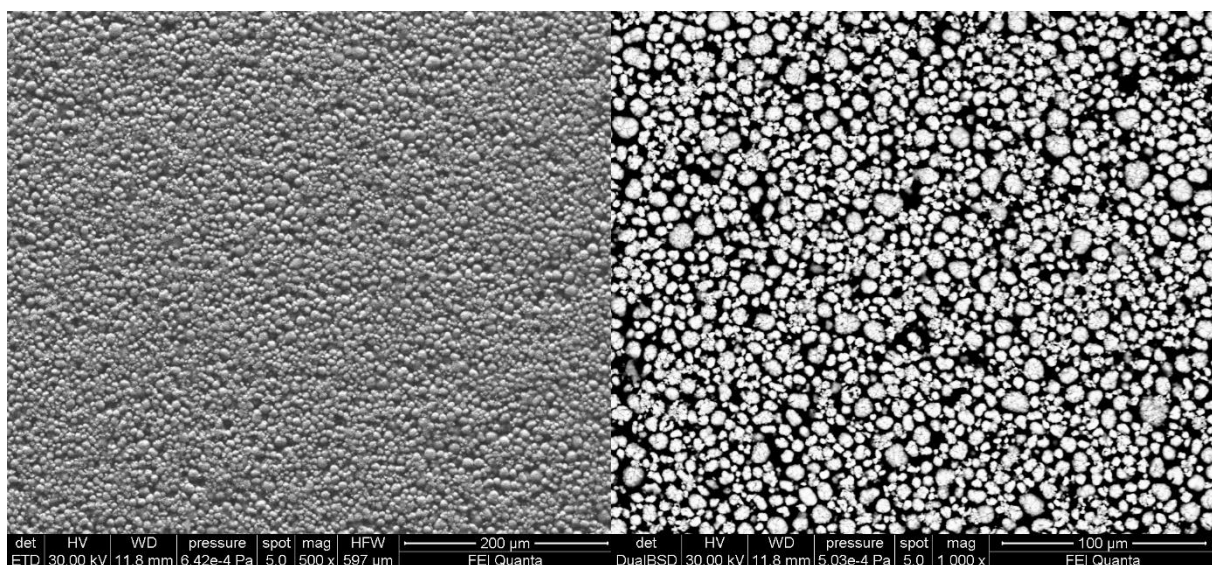


Figura 19 Catodo della cella EiG-C020 a fine vita #7. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

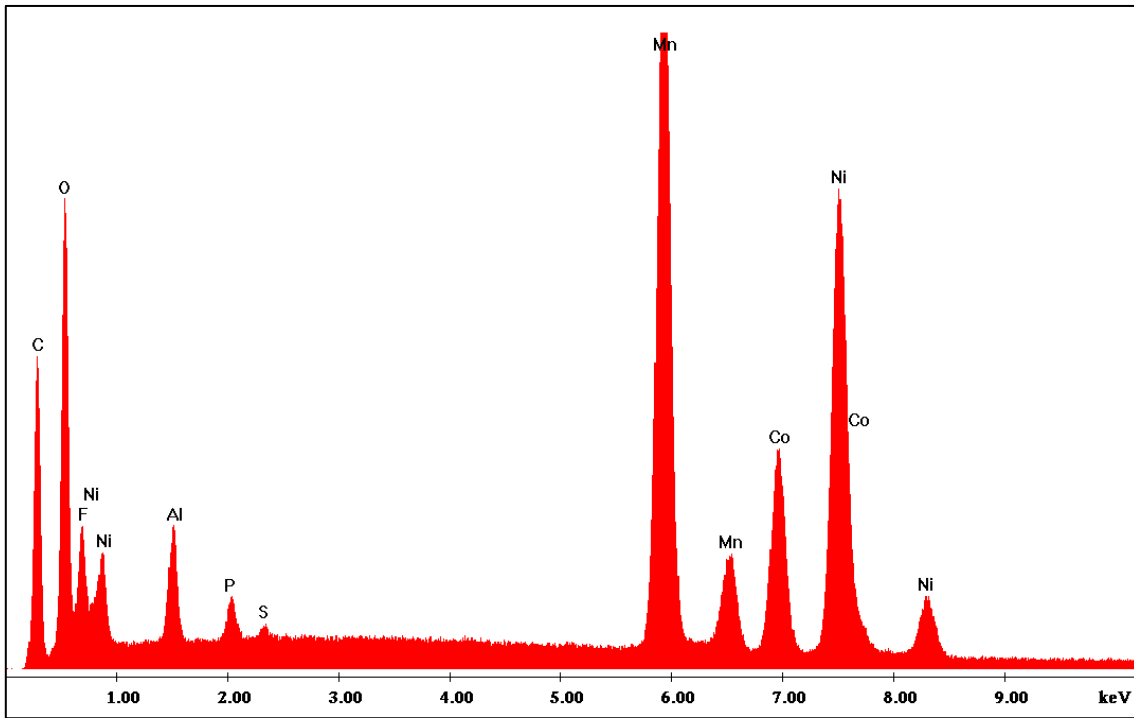


Figura 20 Materiale catodico (cobaltite) della cella EiG-C020 a fine vita #7. Analisi microscopica SEM-EDS.

Sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 a fine vita #7, si nota la presenza di sparse “goccioline” e scarsi residui a base di ossigeno, fosforo, fluoro e zolfo, con le stesse abbondanze relative dei residui presenti sulla superficie dell’anodo (Figura 21, Figura 22). Residui non rilevati nel caso della cella EiG-C020 vergine.

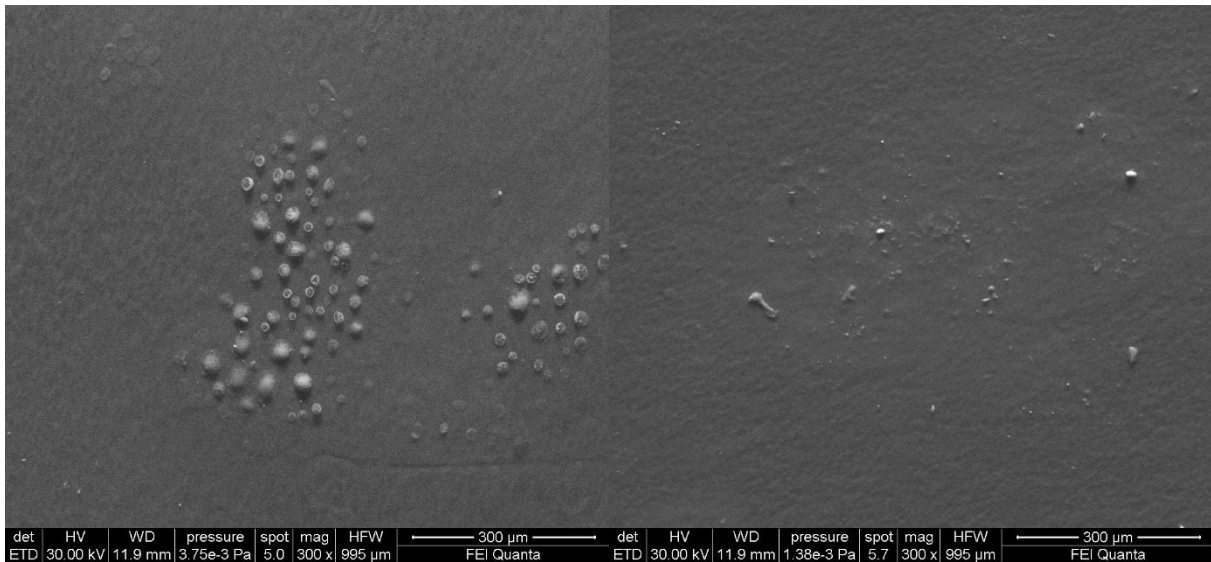


Figura 21 Separatore polimerico della cella EiG-C020 a fine vita #7. Immagini SEM-ETD.

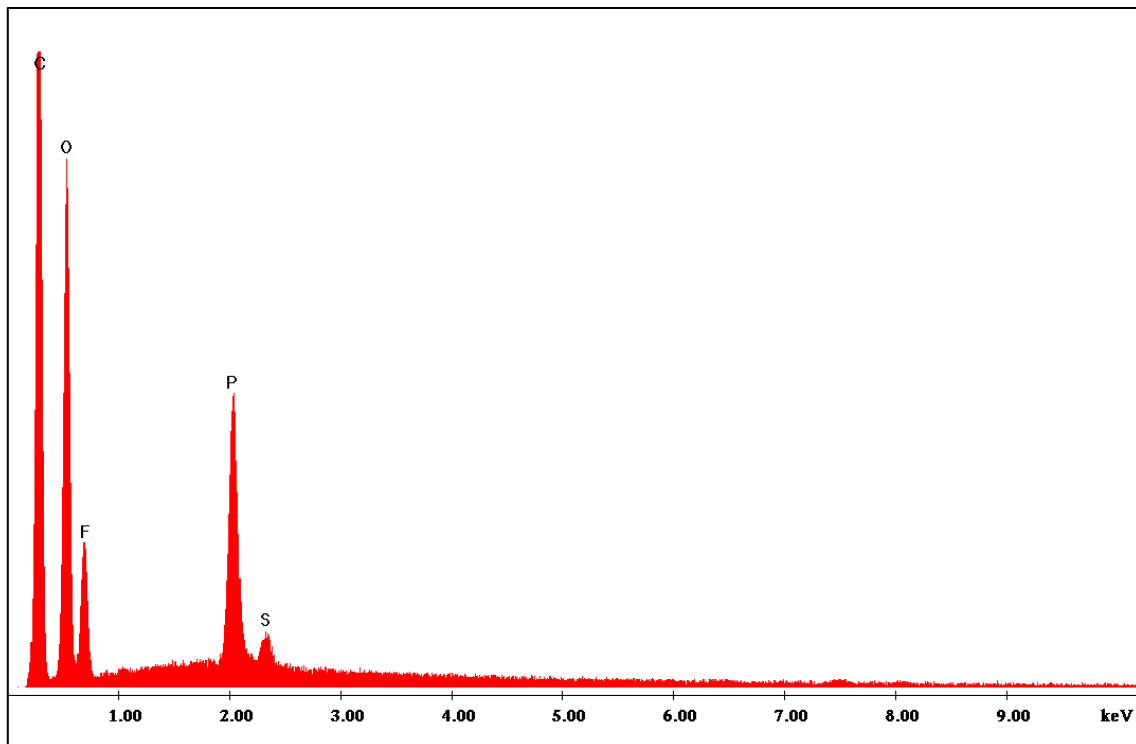


Figura 22 Residui presenti sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 a fine vita #7.
Analisi microscopica SEM-EDS.

2.6.2 Cella EiG-C020 a fine vita #2 rigonfia

Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm prelevati in diversi punti della cella EiG-C020 a fine vita #2 rigonfia, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

L'anodo è costituito da una lamina di rame ricoperta da grafite. La superficie dell'anodo, che già ad occhio nudo appariva visibilmente modificata, mostra la presenza di residui granulosi distribuiti omogeneamente (Figura 23), dall'aspetto molto diverso rispetto ai residui osservati sulla superficie dell'anodo della cella EiG-C020 a fine vita #7. Gli elementi più abbondanti sono risultati ossigeno, fosforo, zolfo e fluoro (Figura 24).

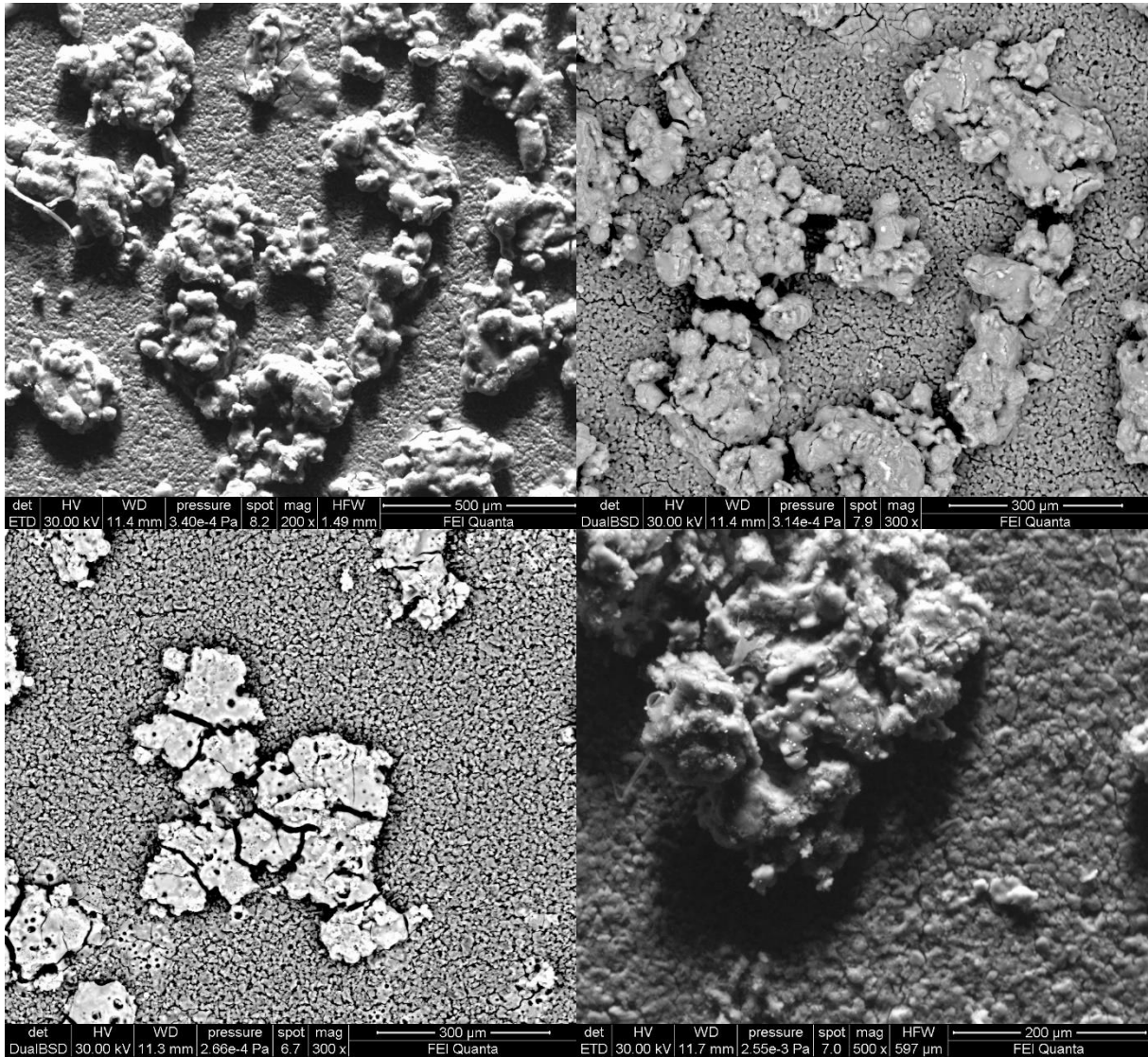


Figura 23 Ando della cella EiG-C020 fine vita #2 rigonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

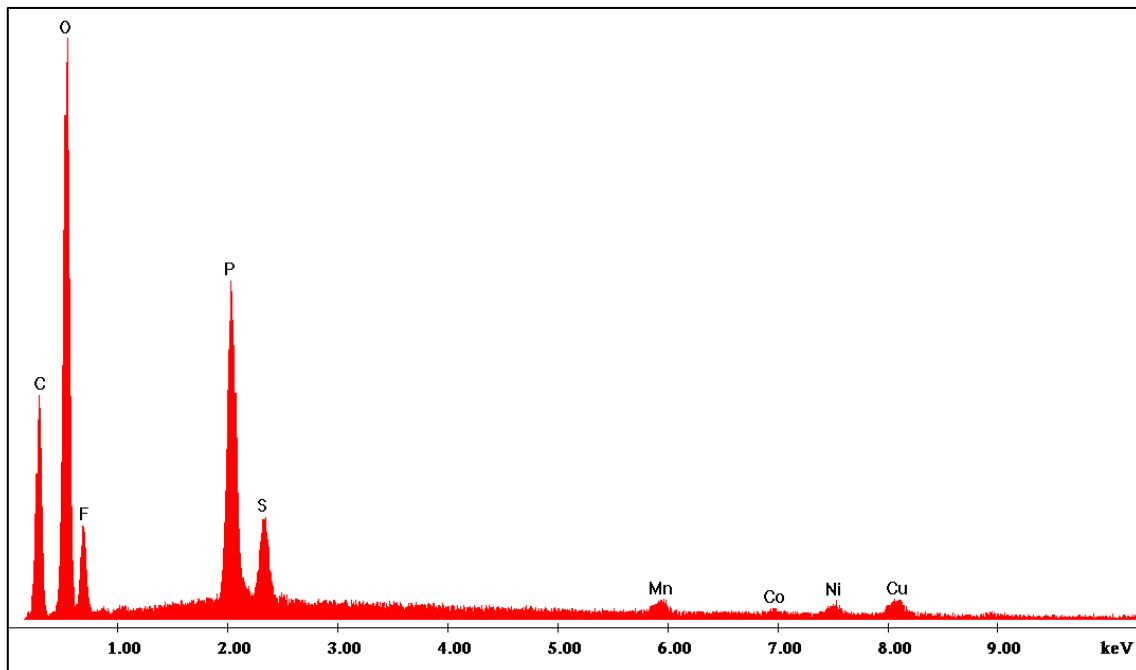


Figura 24 Residui presenti sulla superficie dell'anodo della cella EiG-C020 a fine vita #2 rignonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

Il catodo è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici con dimensioni massime dell'ordine di 10-15 μm . La superficie del catodo della cella EiG-C020 a fine vita #2 (Figura 25) appare sostanzialmente analoga a quella di una cella EiG-C020 vergine e della cella EiG-C020 a fine vita #7.

Dall'analisi microscopica si nota la presenza aggiuntiva di tracce di alluminio, fosforo, fluoro e zolfo, oltre ai componenti costituenti la cobaltite (manganese, nichel, cobalto e ossigeno) (Figura 26).

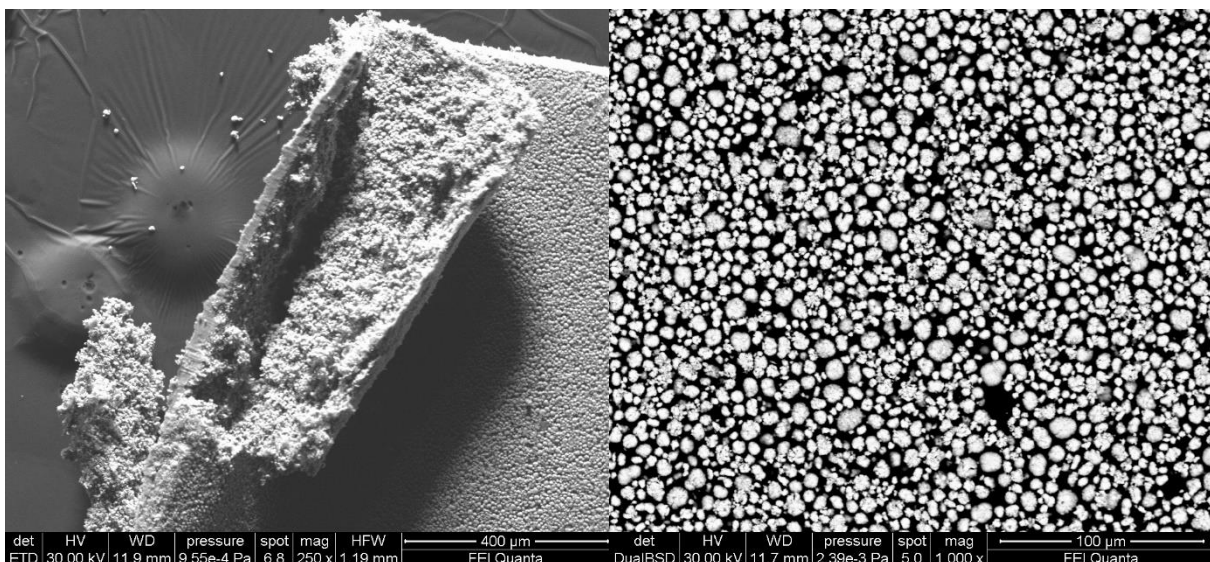


Figura 25 Catodo della cella EiG-C020 a fine vita #2 rignonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

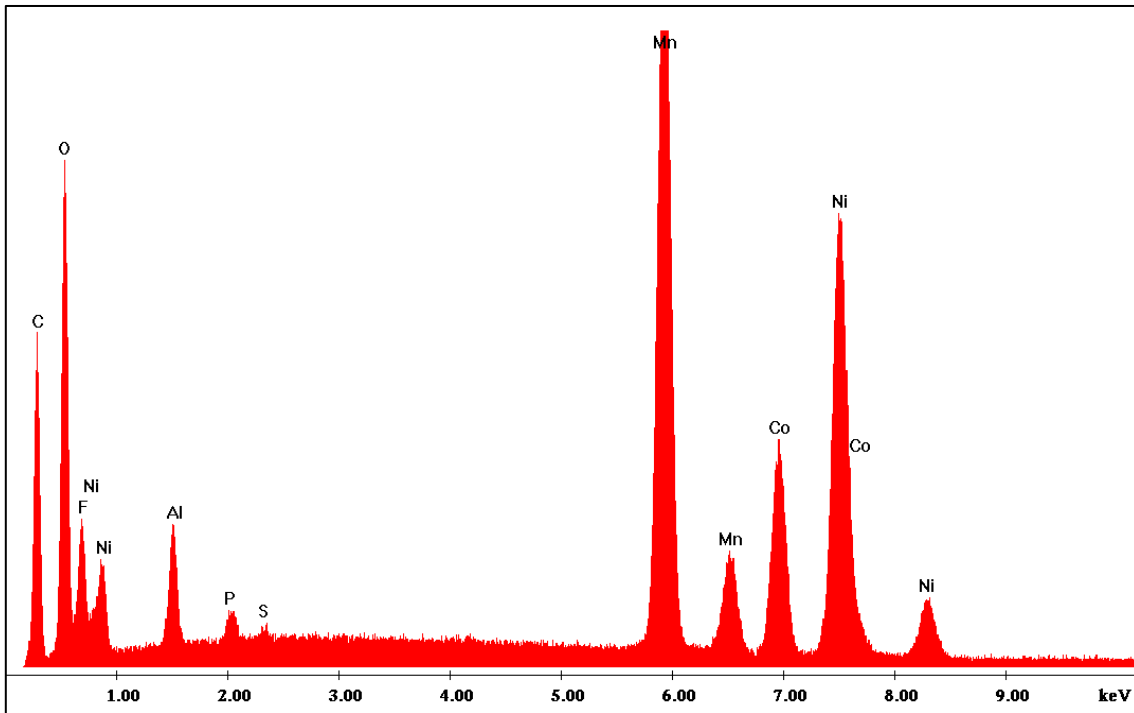


Figura 26 Materiale catodico (cobaltite) della cella EiG-C020 a fine vita #2 rigonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

Sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 a fine vita #2 rigonfia, si nota la presenza di residui a base di ossigeno, fosforo, fluoro e zolfo, con le stesse abbondanze relative dei residui presenti sulla superficie dell’anodo (Figura 27, Figura 28). Residui non rilevati nel caso della cella EiG-C020 vergine e decisamente più abbondanti dei residui presenti sul separatore polimerico della cella EiG-C020 a fine vita #7.

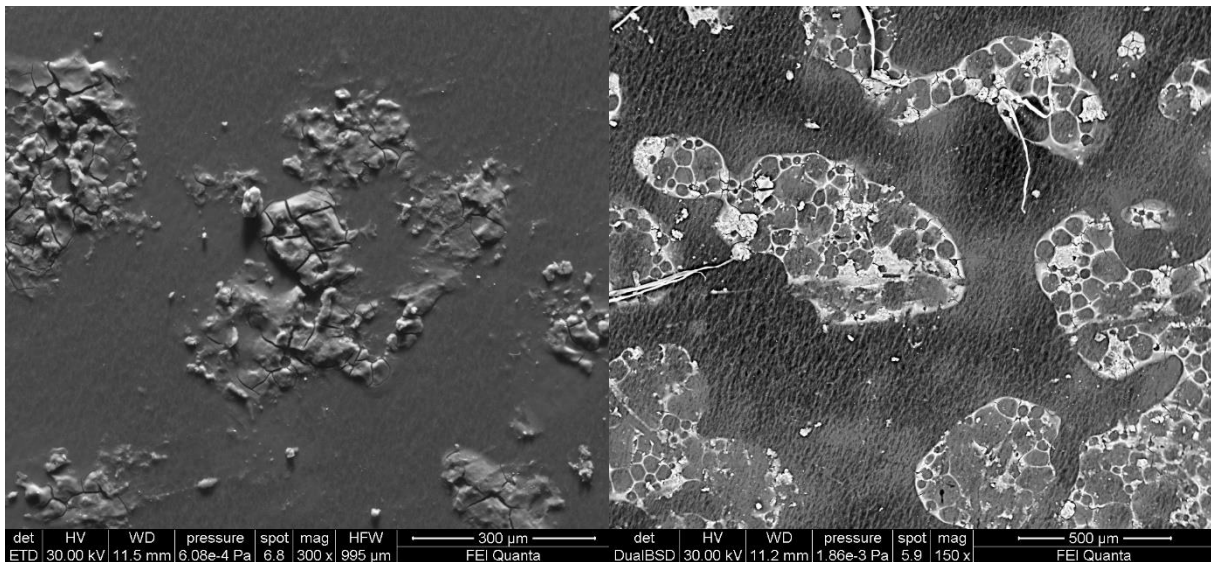


Figura 27 Separatore polimerico della cella EiG-C020 a fine vita #2 rigonfia. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

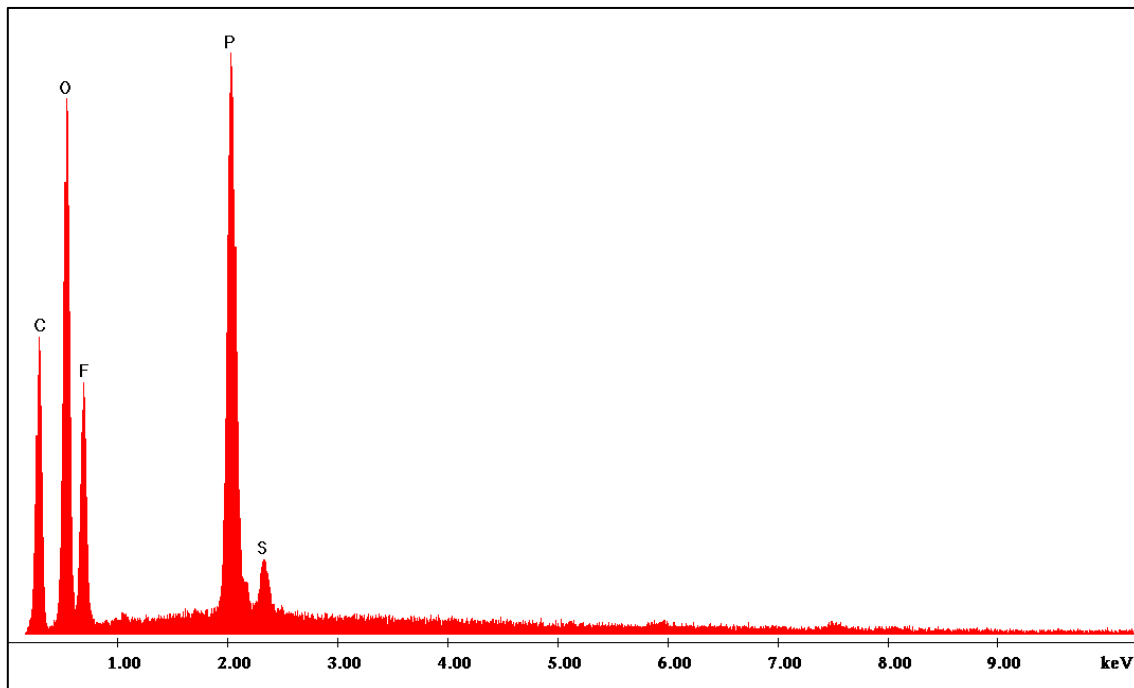


Figura 28 Residui presenti sulla superficie del separatore polimerico della cella EiG-C020 a fine vita #2 rigonfia. Analisi microscopica SEM-EDS.

3 Conclusioni

Le tecniche utilizzate ed i risultati ottenuti sono coerenti con gli scopi della ricerca; in particolare, si può osservare:

- Le celle a fine vita mostrano evidenti disomogeneità nei materiali costituenti (segnatamente gli anodi) anche indipendentemente dall'apparente buono stato esterno ed in assenza di stress severi dichiarati.
- Questo si traduce in una maggiore pericolosità dei materiali costituenti in caso di smaltimento o prove per il riciclo.
- Nelle procedure di apertura è sempre evidente un riscaldamento anche dopo scarica della cella; questo può contribuire allo sviluppo di vapori infiammabili e dotati di caratteristiche tossicologiche non trascurabili.
- Le molecole più leggere e volatili riscontrate potrebbero derivare dalla termodegradazione dei solventi (ad esempio, DMC) contribuendo ulteriormente alla pericolosità per salute e sicurezza di esposti occasionali o professionali.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Bacaloni, M.A. Navarra, S. Insogna: PAR 2016 "Tecniche di Imaging per la caratterizzazione dell'invecchiamento delle celle Litio-Ione".
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. A. Rahman, R. Afroz, M. Safrin, "Recycling and disposal of lithium batteries: an economical and environmental approach", *IJUM Eng. J.* 18 (2017) 238–252.
14. 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.
15. M. Cellura, S. Longo, A. Orioli, D. Panno, "Life Cycle Assessment di sistemi per le auto elettriche, Report RdS/2012/ 093", 2011.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.

21. K. Tanong, J. Blais, G. Mercier, "Metal Recycling Technologies for Battery Waste", *Recent Patents Eng.* 8 (2014) 13–23. doi:10.2174/1872212108666140204004041.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. M.R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani, "Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari, Report RdS/2013/256", 2013.
31. M.R. Mancini, S. Frangini, "Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste: processo eco-sostenibile e innovativo, Report RdS/PAR2014/184", 2015.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. V. Ekeremo, *Recycling opportunities for Li-ion batteries from hybrid electric vehicles*, Chalmers University of Technology, 2009.
38. 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.
39. 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.
40. 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 complementarietà delle competenze, in modo da poter affrontare le problematiche proposte dall'accordo di collaborazione sfruttando il massimo delle sinergie possibili e disponibili all'interno del Dipartimento di Chimica della Sapienza.

Prof. Alessandro Bacaloni

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr.ssa Maria Assunta Navarra

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

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

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

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

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

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

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

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

Dott.ssa Susanna Insogna

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

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

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

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