



Ricerca di Sistema elettrico

Sistemi di accumulo litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico-analitica di sistemi litio-ione, ex ante ed ex post prove di simulazione di incidenti

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

DIPARTIMENTO DI CHIMICA



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

SISTEMI DI ACCUMULO LITIO-IONE DI INTERESSE AUTOMOTIVE: STUDIO SULLA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-ANALITICA DI SISTEMI LITIO-IONE, EX ANTE ED EX POST PROVE DI SIMULAZIONE DI INCIDENTI

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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

Progetto: D7 – Mobilità elettrica sostenibile

Obiettivo: Tecnologie e infrastrutture di ricarica di veicoli elettrici – Sicurezza dei sistemi di accumulo al litio

Responsabile del Progetto: Maria Pia Valentini

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Sistemi di accumulo litio-ione di interesse automotive: studio sulla caratterizzazione chimico-analitica di sistemi litio-ione, ex ante ed ex post prove di simulazione di incidenti”*

Responsabile scientifico ENEA: Cinzia Di Bari

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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	5
2.1 RASSEGNA BIBLIOGRAFICA.....	5
2.2 EFFETTUAZIONE DI PROVE PRELIMINARI	6
2.3 CELLE PANASONIC NCR 18650.....	6
2.4 SCARICA E APERTURA DELLE CELLE PANASONIC NCR 18650	7
2.5 ANALISI DELLE CELLE PANASONIC NCR 18650 MEDIANTE SEM-EDS	10
2.5.1 <i>Cella Panasonic NCR 18650B (PR)</i>	11
2.5.2 <i>Cella Panasonic NCR 18650B</i>	15
2.5.3 <i>Cella Panasonic NCR 18650BD</i>	20
2.5.4 <i>Cella Panasonic NCR 18650BM</i>	24
2.6 ANALISI XRD DEI MATERIALI CATODICI DELLE CELLE PANASONIC NCR 18650	29
3 CONCLUSIONI.....	31
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	32
APPENDICE: CURRICULA DEI COMPONENTI IL GRUPPO DI STUDIO	35

Sommario

La revisione della rassegna bibliografica già effettuata in occasione del RT precedente (2016) non ha fornito ulteriori indicazioni sulla composizione di partenza delle batterie Li-ione e sui prodotti generati da abuso, accidentale o provocato, sino all'incendio o esplosione; come già segnalato, il problema è che le batterie prese in esame sono di tipologia e dimensione estremamente variegata (spesso non di applicazione "automotive") e non sono descritte procedure operative omogenee o paragonabili, che vadano dall'apertura delle celle, alla raccolta di campioni (nello stato aerodisperso o di residuo solido) alle tecniche analitiche o comunque valutative. Gran parte dei lavori consultati (vedi bibliografia) riferiscono composizioni semiquantitative degli aerodispersi prodotti da differenti prove di abuso, principalmente CO₂, con contributi significativi di CO, C₂H₄ e H₂. Una percentuale minore di autori riferisce (in funzione delle diverse tipologie di celle e di abuso/danneggiamento) presenza di idrocarburi C₂ – C₄, di HF, NO, SO₂ e HCl, definendoli perlopiù "fumi" in modo 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 è riscontrata, ad ora, una altrettanto esauriente quantità di studi relativi alla generazione ed alla natura chimica dei residui solidi da prove di abuso o da incidenti; in realtà, l'interesse sarebbe duplice:

- dal punto di vista igienistico e ambientale (gli aerosol prodotti avrebbero potenziali effetti sui soggetti esposti, più o meno accidentali, vuoi come ricaduta nell'ambiente, in modo più circoscritto dei prodotti gassosi ma eventualmente più concentrato);
- dal punto di vista delle metodiche di recupero/riciclaggio dei materiali (in questo caso, la bibliografia raccolta è abbondante, pur con tutte le differenziazioni sopra ricordate).

Nelle prove ad oggi effettuate, si è proceduto alla caratterizzazione facendo ricorso ad una ulteriore tecnica di indagine - con i metodi descritti in seguito, di quattro modelli di celle vergini impiegate a scopo automotive, le Panasonic NCR 18650.

L'analisi delle celle ha comportato la messa a punto di una procedura specifica provvisoria per la loro scarica e apertura in sicurezza.

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti si è fatto ricorso alla tecnica SEM (Scansion Electron Microscope) che fornisce informazioni sulla morfologia, sulla natura chimica e sulle proprietà di superficie e degli strati sottostanti di campioni solitamente solidi e alla tecnica XRD (X-Ray Diffraction) che fornisce informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei cristalliti di un campione solido.

I dati ottenuti saranno impiegati come una sorta di "punto zero" per eventuali indagini da realizzare su celle sottoposte a vari tipi di "abuso", da studiare separatamente.

Dal punto di vista igienistico, le prove effettuate hanno comunque evidenziato come, oltre agli effluenti gassosi, siano possibili immissioni in aria di particolato con caratteristiche tossicologiche rilevanti per la salute degli eventuali esposti, occasionali e non. L'analisi morfologica realizzata al SEM evidenzia particelle di dimensioni di pochi micrometri (< 10 µm) che, anche se non direttamente rapportabili al "diametro aerodinamico", possono dare origine in determinate condizioni ad aerosol cosiddetti "respirabili", in grado cioè di penetrare nel tratto respiratorio profondo (alveolare) più sensibile a danni, anche indipendentemente dalla natura chimica del particolato stesso.

1 Introduzione

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

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

2 Descrizione delle attività svolte

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

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

2.1 Rassegna bibliografica

La rassegna bibliografica [1-38] ha fornito diverse indicazioni sulla composizione di partenza delle batterie Litio-ione e sui prodotti generati da abuso, accidentale o provocato, sino all'incendio o esplosione. Il problema è che le batterie prese in esame sono di tipologia e dimensione estremamente variegata (spesso non di applicazione "automotive") e non ci sono procedure operative omogenee o paragonabili, che vadano dall'apertura delle celle, alla raccolta di campioni (nello stato aerodisperso o di residuo solido) alle tecniche analitiche o comunque valutative.

Gran parte dei lavori consultati (vedi bibliografia) riferiscono composizioni semiquantitative degli aerodispersi prodotti da differenti prove di abuso, principalmente CO₂, con contributi significativi di CO, C₂H₄ e H₂. Una percentuale minore di autori riferisce (in funzione delle diverse tipologie di celle e di abuso/danneggiamento) presenza di idrocarburi C₂ – C₄, di HF, NO, SO₂ e HCl, definendoli perlopiù "fumi" in modo erroneo, trattandosi di specie allo stato gassoso (si rammenta che per "fumi" va inteso particolato aerodisperso – aerosol – allo stato liquido o solido generato da combustioni anche incomplete).

Inoltre, in genere non è presente una stima anche approssimata delle concentrazioni di aerodispersi che si possono sviluppare in ambienti confinati, con connessa valutazione del rischio espositivo per le persone, siano esse occasionalmente o professionalmente esposte.

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

- dal punto di vista igienistico e ambientale (gli aerosol prodotti avrebbero potenziali effetti vuoi sugli esposti, più o meno accidentali, vuoi come ricaduta nell'ambiente, in modo più circoscritto dei prodotti gassosi ma eventualmente più concentrato);

- dal punto di vista delle metodiche di recupero/riciclaggio dei materiali (in questo caso, la bibliografia raccolta è abbondante, pur con tutte le differenziazioni sopra ricordate).

2.2 Effettuazione di prove preliminari

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

Mediante l'abuso meccanico si mira a valutare la robustezza di una batteria in caso di improvvisa accelerazione o decelerazione, nel caso in cui il veicolo elettrico sia sottoposto ad un impatto frontale o laterale. Mentre mediante l'abuso elettrico si ha come fine quello di valutare le prestazioni di sicurezza della batteria ossia analizzando l'attivazione dei dispositivi di sicurezza all'interno della LiBs come per esempio il BMS o il CID, i quali sono dispositivi di interruzione a livello della cella che limitano o interrompono il passaggio di corrente. Infine, mediante l'abuso termico si tende a valutare i cambiamenti del pacco batteria derivanti da cambiamenti estremi e repentini di temperatura, sino all'incendio.

Nelle prove ad oggi effettuate, si è proceduto alla caratterizzazione, facendo ricorso ad una ulteriore tecnica di indagine - con i metodi descritti in seguito, di quattro modelli di celle vergini impiegate a scopo automotive, le Panasonic NCR 18650. L'analisi delle celle ha comportato la messa a punto di una procedura specifica provvisoria per la loro scarica e apertura in sicurezza. I dati ottenuti saranno impiegati come una sorta di "punto zero" per eventuali indagini da realizzare su celle sottoposte a vari tipi di "abuso", da studiare separatamente.

2.3 Celle Panasonic NCR 18650

Al fine di mettere a punto sia le tecniche di campionamento che quelle di analisi, sono state effettuate alcune prove preliminari su materiali forniti dal referente scientifico dell'ENEA: quattro modelli di celle vergini Panasonic NCR 18650.

Le celle Panasonic NCR 18650 sono piccole batterie litio-ione di tipo cilindrico di dimensioni leggermente superiori alle classiche batterie AA standard. Le NCR 18650 sono caratterizzate da elevata capacità e largamente impiegate nei veicoli elettrici. Fin dal 2013, il pacco batteria dei veicoli elettrici Tesla S e Tesla X è costituito da celle Panasonic NCR 18650B; attualmente il pacco batteria è costituito da 16 moduli contenenti 516 celle ognuno, per un totale di 8256 celle in grado di conservare fino a 100 kWh.





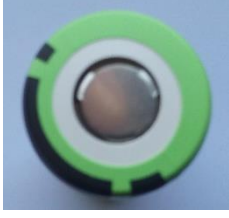







Le celle NCR 18650 sono commercializzate in vari modelli, con lievi differenze nella composizione chimica e nelle performance, quali il ciclo vitale e la capacità.

In questo lavoro sono state testate le seguenti celle:

- NCR 18650B
- NCR 18650B protetta (PR)
- NCR 18650BD
- NCR 18650BM

Le informazioni riguardanti le performance e le specifiche tecniche sono state ottenute dalle schede di sicurezza del fornitore e sono riportate in Tabella 1; per completezza sono state aggiunte le immagini del corpo esterno della cella e dei poli positivo e negativo.

Tabella 1. Celle Panasonic NCR 18650, specifiche tecniche ed immagini.

	NCR 18650B	NCR 18650B (PR)	NCR 18650BD	NCR 18650BM
Corpo cella				
Polo positivo				
Polo negativo				
Capacità	3400 mAh	3400 mAh	3200 mAh	3200 mAh
Tensione	3,7 V	3,7 V	3,7 V	3,7 V
Dimensioni (HxD)	65,5mm x 18,2mm	65,5mm x 18,2mm	65,5mm x 18,2mm	65,5mm x 18,2mm

2.4 Scarica e Apertura delle celle Panasonic NCR 18650

Le celle Panasonic NCR 18650 sono state scaricate ed aperte per le successive analisi.

Le quattro celle sono state preventivamente scaricate utilizzando un alloggiamento realizzato ad hoc (Figura 1).

La scarica di ogni cella è stata effettuata a corrente costante, scegliendo regimi di corrente pari a 340 mA per i dispositivi a 3400 mAh (NCR 18650B e NCR 18650B PR) e 320 mA per i dispositivi a 3200 mAh (NCR 18650BM e NCR 18650BD), dal potenziale a circuito aperto (OCV) fino a 2,5 V vs Li⁺/Li, attraverso un galvanostato Maccor Series 4000 Battery Test System. Il limite inferiore di 2,5 V corrisponde, in accordo con le specifiche tecniche dichiarate dal produttore, alla tensione cui ogni cella eroga il massimo della capacità [40]. Dopo la scarica la cella viene mantenuta al potenziale costante di 2,5 V.

La Figura 2 mostra l'andamento delle curve di scarica delle celle Panasonic NCR 18650. Si evidenzia una leggera differenza del valore di tensione a circuito aperto ($3,4 < OCV < 3,4$ V vs Li⁺/Li) e tempi di scarica, al valore scelto di 2,5 V, variabili tra 2 e 3 ore. Tali tempi di scarica risultano in ogni caso inferiori al tempo atteso (sulla base della corrente impostata rispetto alla capacità nominale del dispositivo, le batterie avrebbero dovuto impiegare teoricamente 10 ore per scaricarsi); ciò evidenzia il manifestarsi di fenomeni resistivi.



Figura 1 Dispositivo di alloggiamento realizzato per la scarica delle celle Panasonic NCR 18650.

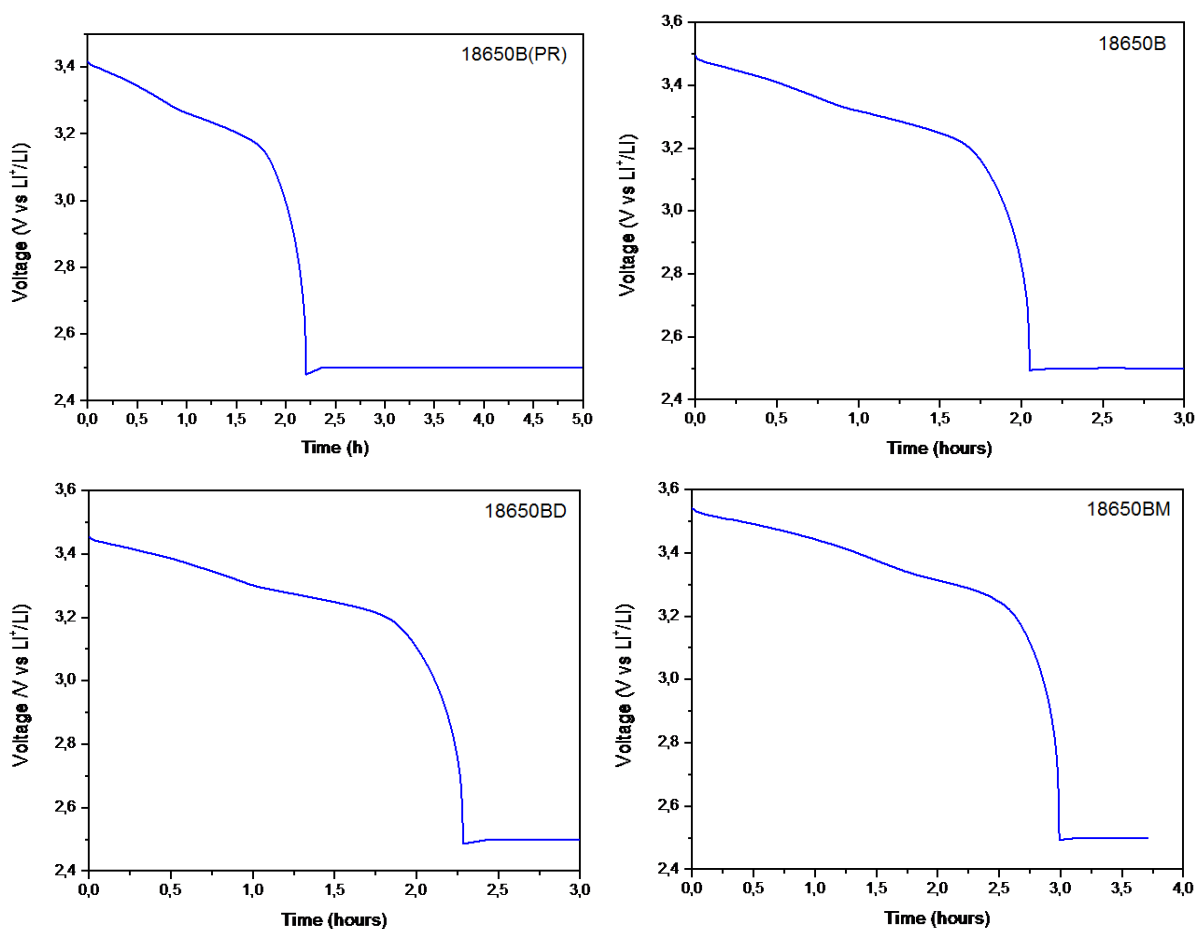


Figura 2 Profilo di potenziale delle curve di scarica delle celle Panasonic NCR 18650.

Dopo aver provveduto alla scarica di ogni cella, le operazioni necessarie al disassemblaggio sono state condotte all'aria, con l'accortezza di utilizzare utensili (pinze e taglierini) isolati elettricamente. Per ciascun dispositivo sono stati separati il comparto anodico, il comparto catodico, il separatore imbevuto dell'elettrolita, l'involucro esterno e i contatti elettrici.

La sequenza di apertura delle celle NCR 18650 prevede la rimozione della pellicola esterna e rimozione del cilindro metallico mediante pinze per arrivare ai materiali di interesse (Figura 3).



Figura 3 Sequenza di apertura di una cella Panasonic NCR 18650.

Nel caso della cella NCR 18650B (PR) protetta da un limitatore di corrente, si è preventivamente rimosso il circuito di controllo (Figura 4).



Figura 4 Apertura della cella Panasonic NCR 18650B (PR).

Una volta liberati dallo chassis, catodo, anodo e film polimerici avvolti su loro stessi sono stati delicatamente srotolati e separati (Figura 5). Dall'esterno verso l'interno della cella si trovano anodo (lamina nera su rame), film polimerico, catodo (lamina nera su alluminio) e film polimerico. Il separatore polimerico presenta due lati diversi: in bianco il lato anodico e in giallino il lato catodico.

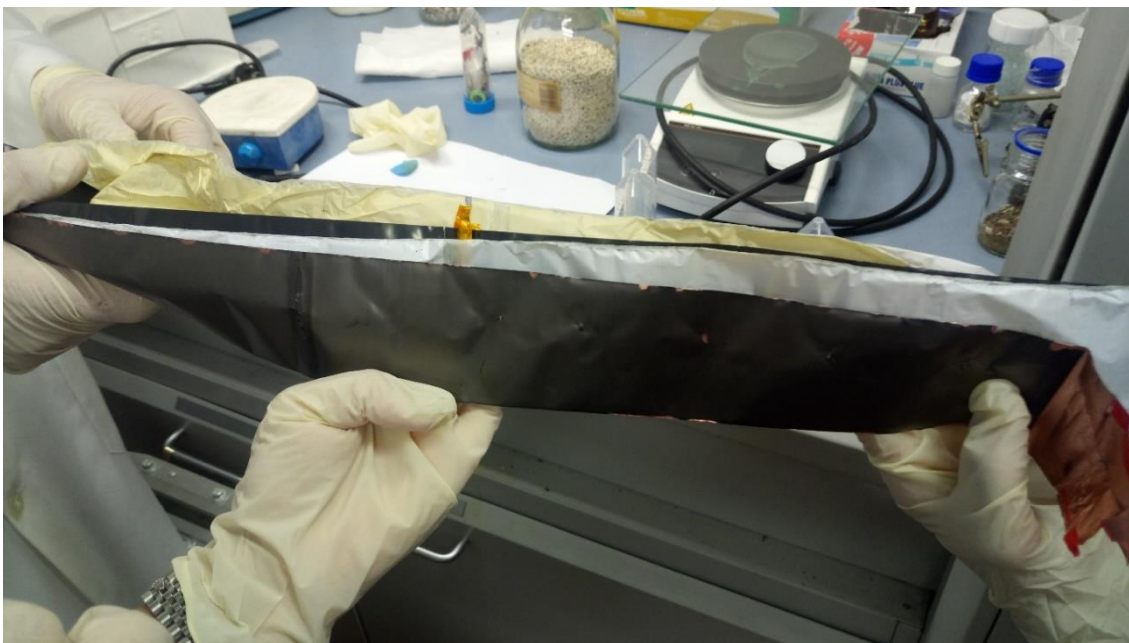


Figura 5 Cella Panasonic NCR 18650 aperta e srotolata. Dall'alto verso il basso si riconoscono: film polimerico, catodo, film polimerico e anodo.

Parti metalliche e plastiche esterne, catodo, anodo e film polimerici sono stati raccolti e conservati in contenitori differenti per il successivo subcampionamento (Figura 6).



Figura 6 Contenitori per la conservazione dei materiali costituenti una cella Panasonic NCR 18650: (da sinistra) catodo, anodo, film polimerici, parti metalliche e plastiche esterne.

2.5 *Analisi delle celle Panasonic NCR 18650 mediante SEM-EDS*

Per la caratterizzazione dei campioni ottenuti 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 state analizzate parte interna e parte esterna di catodo, anodo e separatori polimerici di celle Panasonic NCR 18650 vergini, indicate nel § 2.3.

2.5.1 Cella Panasonic NCR 18650B (PR)

Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm di una cella Panasonic NCR 18650B (PR) protetta e vergine, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

Lo spessore di grafite sulla lamina di rame è dell'ordine di circa 50 μm sia sulla parte interna che esterna dell'anodo (Figura 7, Figura 8).

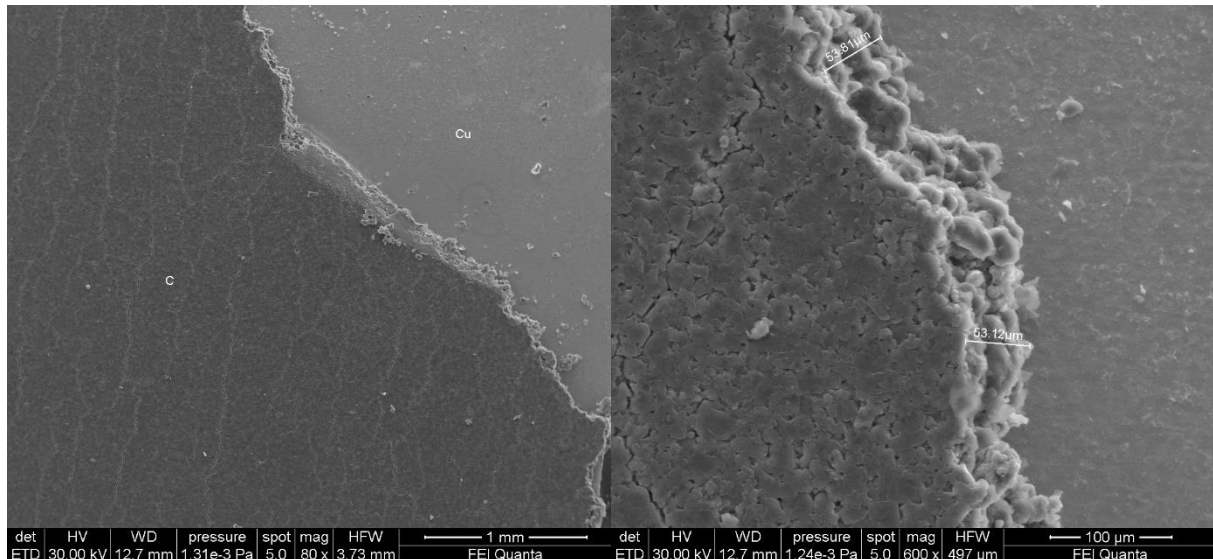


Figura 7 Anodo (parte interna) della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR). Immagini SEM-ETD.

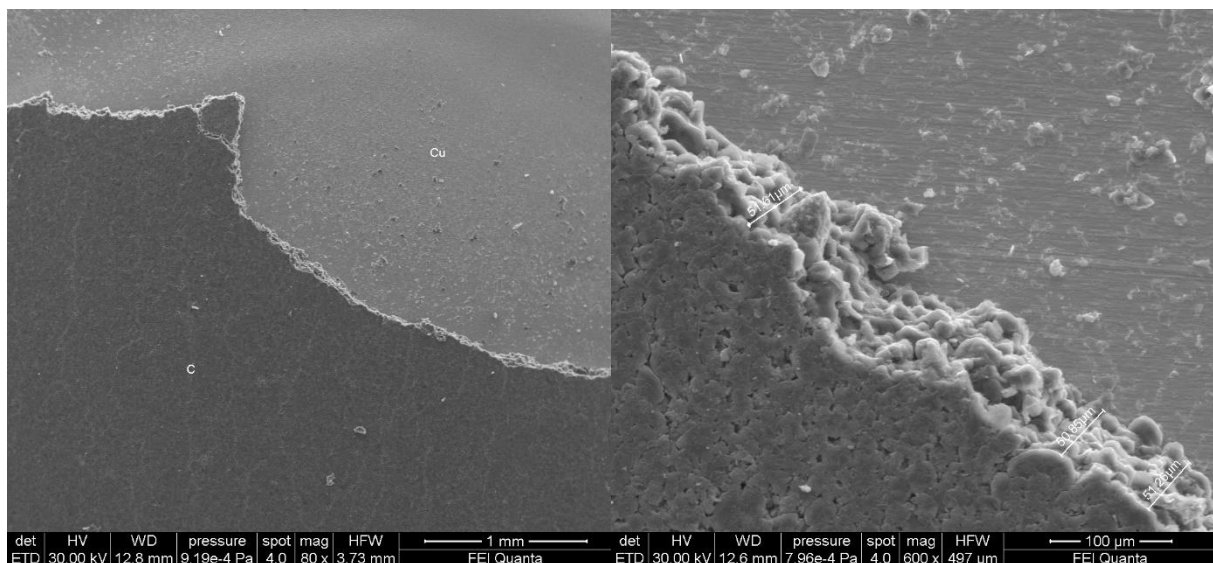


Figura 8 Anodo (parte esterna) della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR). Immagini SEM-ETD.

Il catodo è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici (Figura 9).

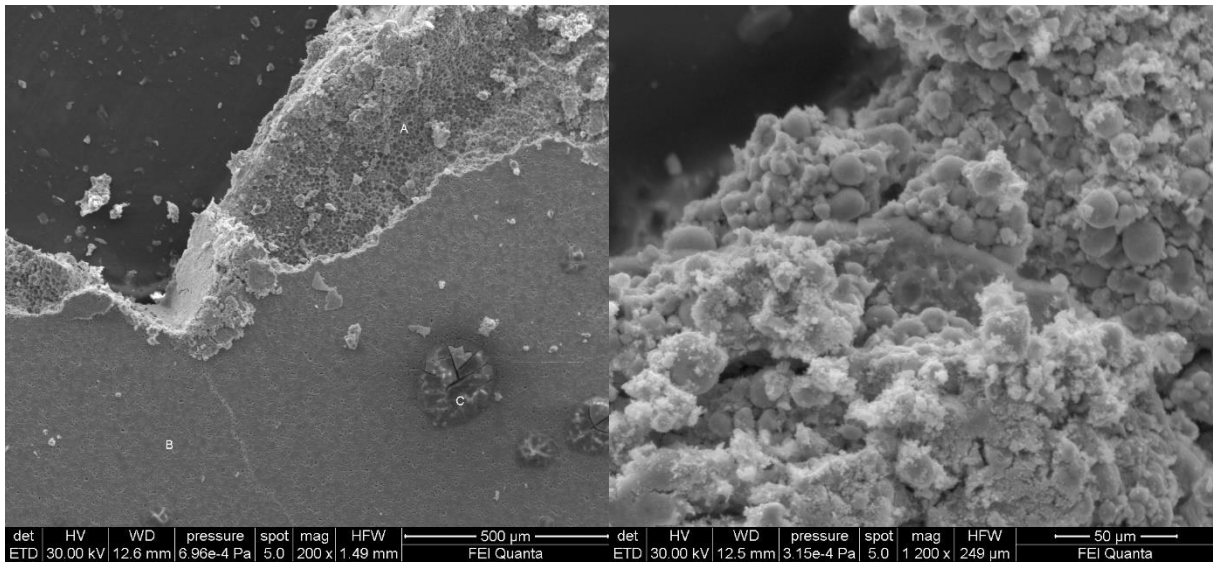


Figura 9 Catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR). Immagini SEM-ETD.

La cobaltite è costituita da un ossido di Litio, Nichel e Cobalto come rilevato dalla microanalisi (Figura 10).

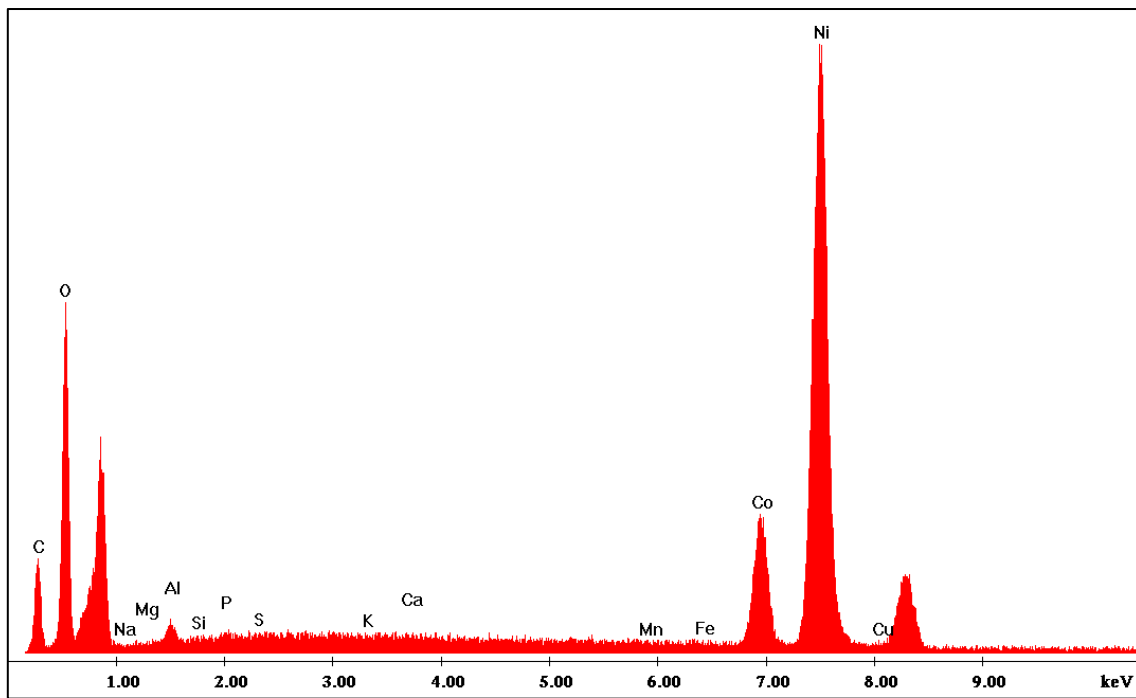


Figura 10 Materiale catodico (cobaltite) della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR). Analisi microscopica SEM-EDS.

Gli agglomerati di cobaltite hanno dimensioni massime dell'ordine di 10-15 µm (Figura 11).

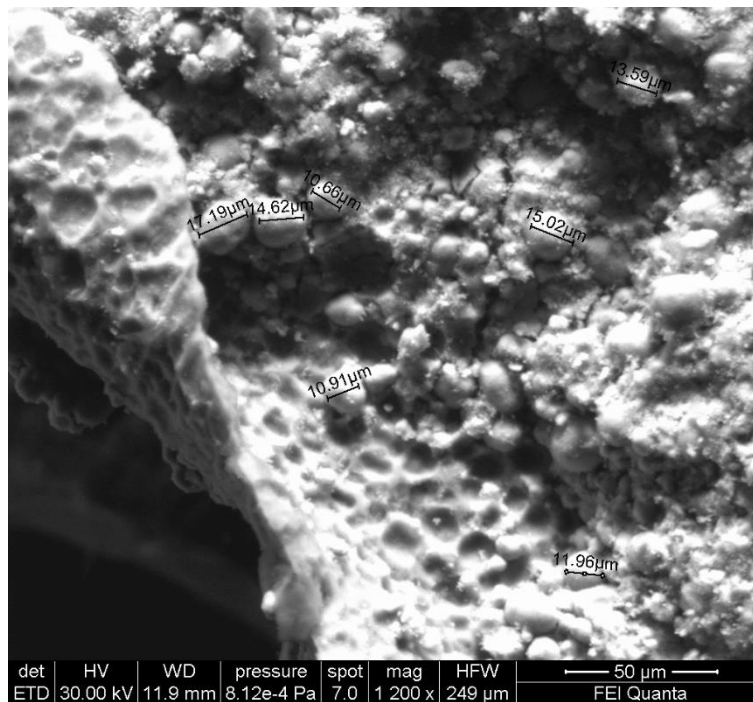


Figura 11 Dimensioni agglomerati di cobaltite del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR). Immagini SEM-ETD.

Sulla superficie del catodo si nota la presenza di formazione saline costituite da ossidi di Alluminio Fluoro e Fosforo (Figura 12, Figura 13).

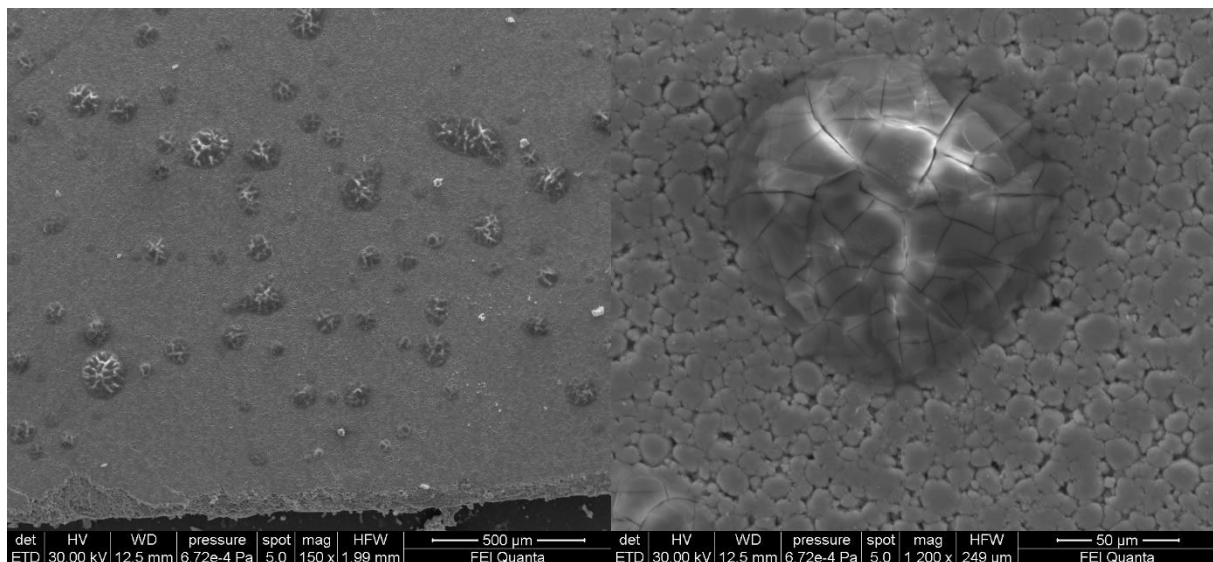
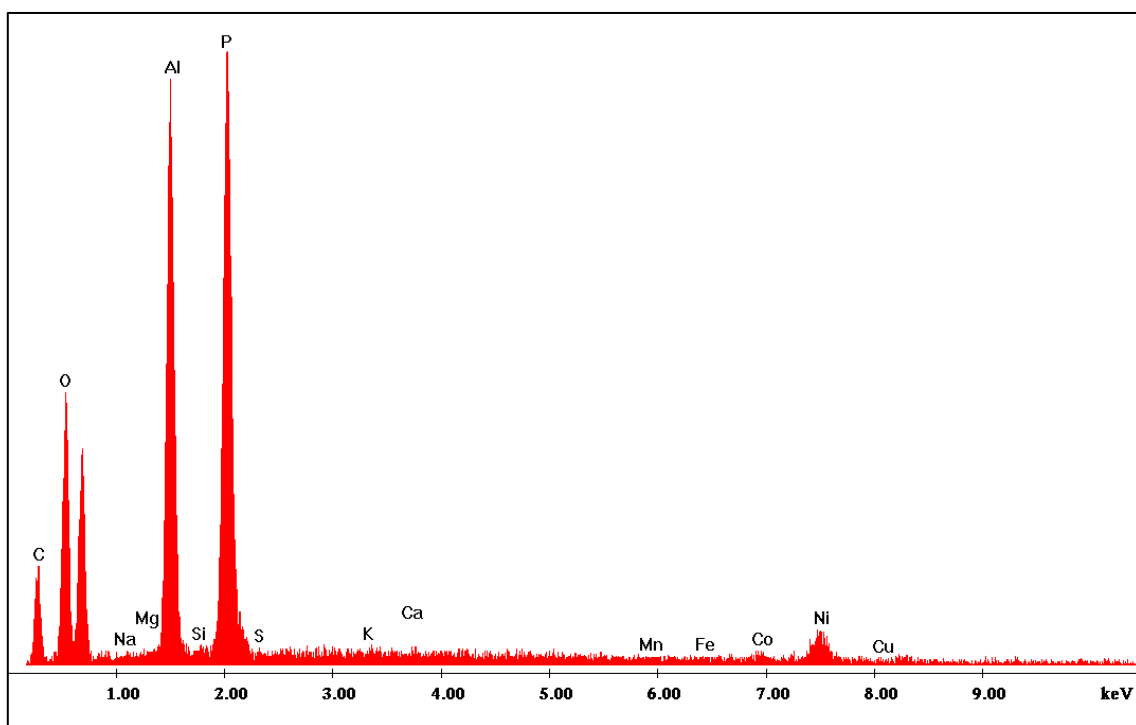
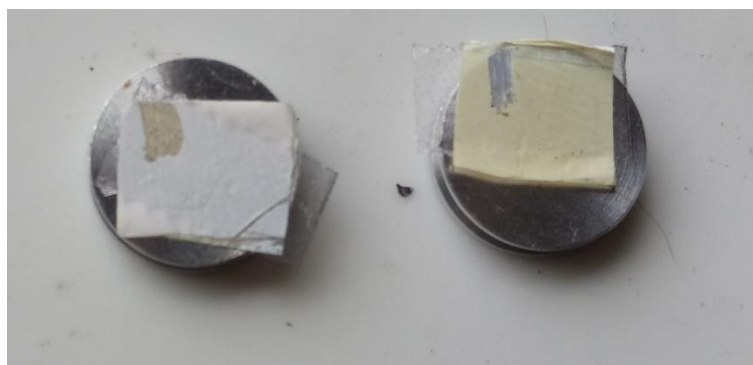


Figura 12 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR). Immagini SEM-ETD.

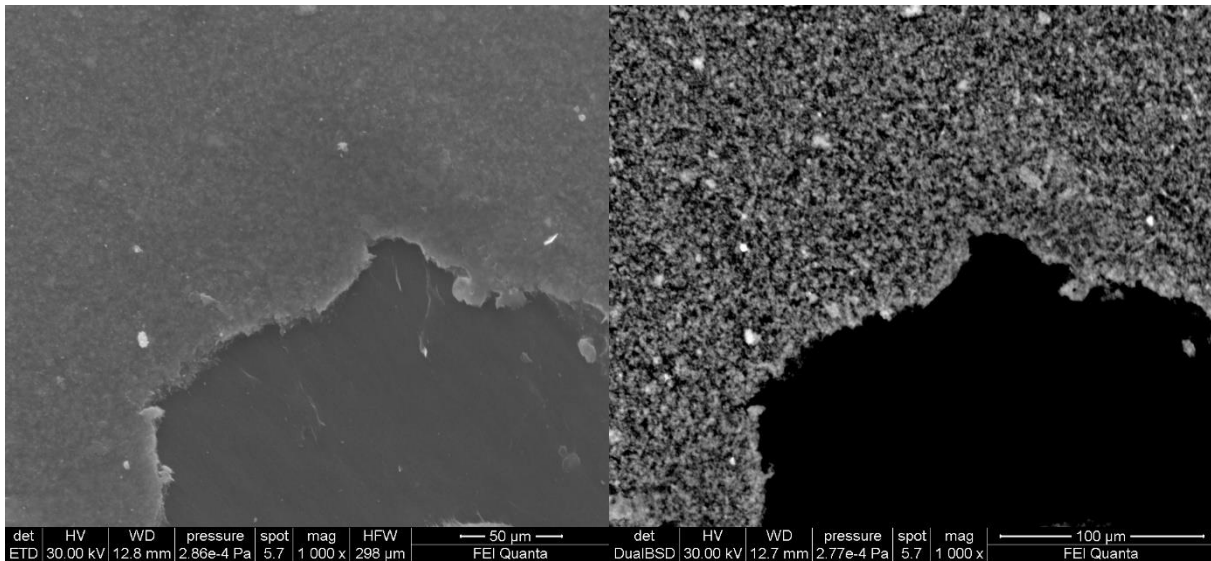


**Figura 13 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR).
Analisi microscopica SEM-EDS.**

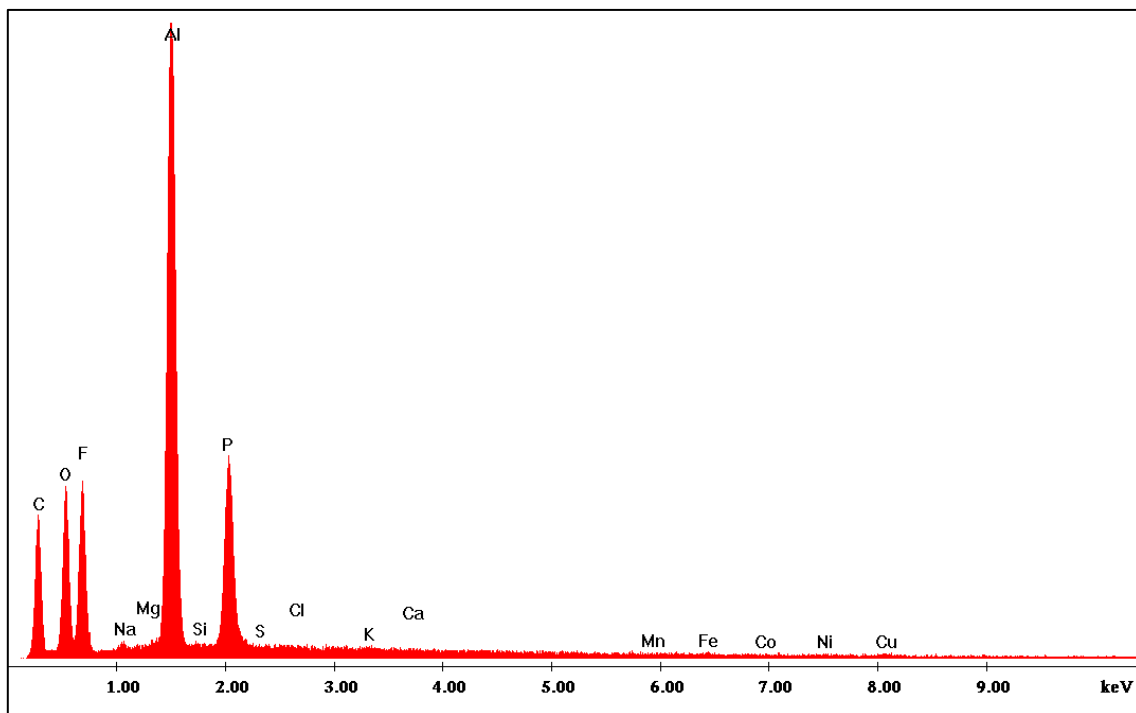
Sulla superficie del separatore polimerico, visibile come uno strato bianco su di un solo lato (Figura 14), si nota la presenza di uno strato di elettrolita (Figura 15) a base di ossido di Alluminio, Fluoro e Fosforo (Figura 16).



**Figura 14 Separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR).
Sulla sinistra il lato ricoperto da uno strato di elettrolita (in bianco).**



**Figura 15 Separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR).
Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.**



**Figura 16 Elettrolita su separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650B (PR).
Analisi microscopica SEM-EDS.**

2.5.2 Cella Panasonic NCR 18650B

Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm di una cella Panasonic NCR 18650B vergine, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

Lo spessore di grafite sulla lamina di rame è dell'ordine di 60 µm e di 40 µm, rispettivamente sulla parte interna ed esterna dell'anodo.

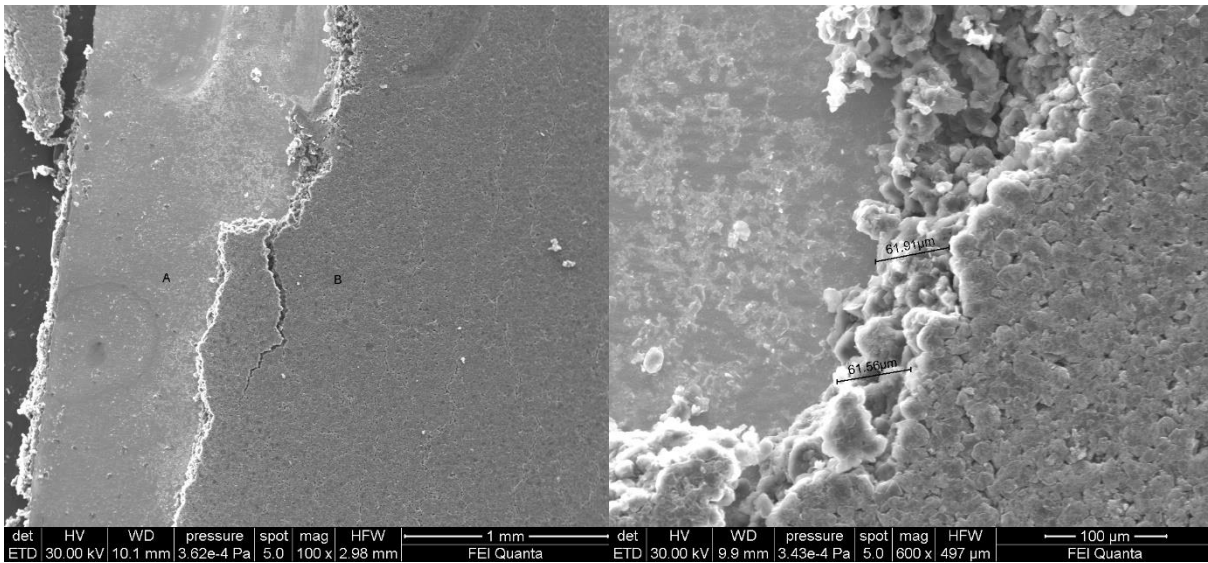


Figura 17 Anodo (parte interna) della cella vergine Panasonic NCR 18650B. (A: lamina di rame; B: grafite). Immagini SEM-ETD.

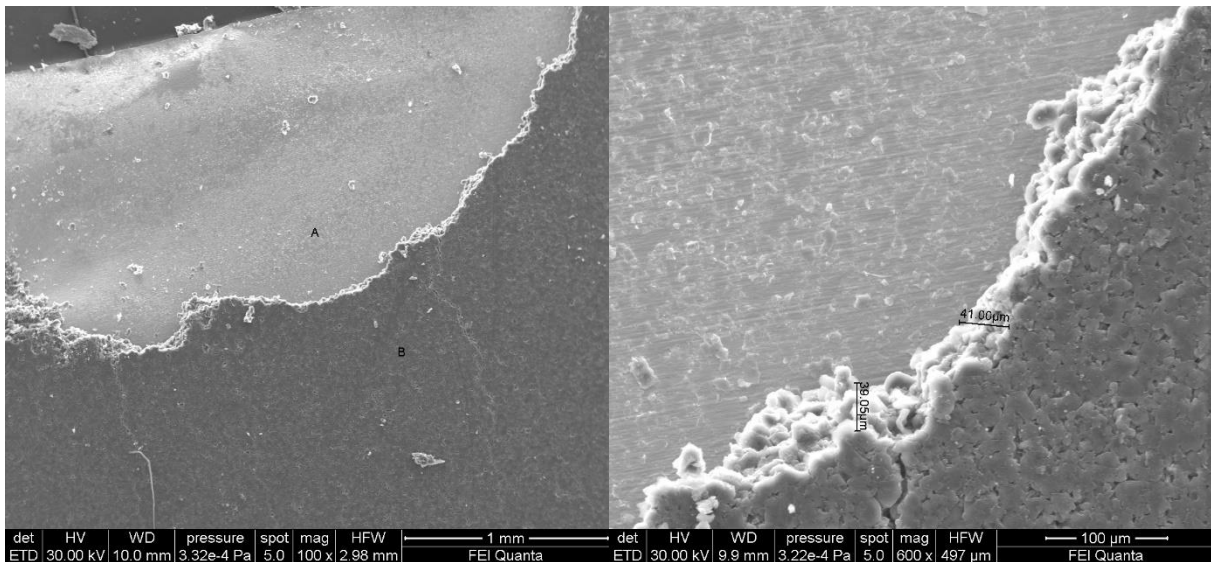


Figura 18 Anodo (parte esterna) della cella vergine Panasonic NCR 18650B. (A: lamina di rame; B: grafite). Immagini SEM-ETD.

Il catodo è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici (Figura 19).

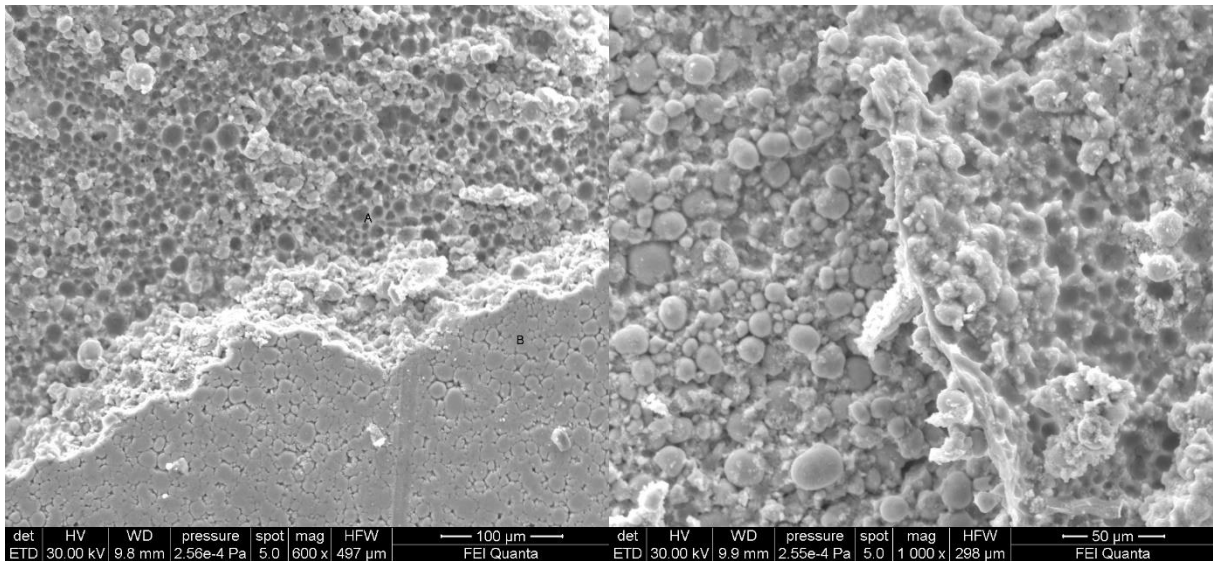


Figura 19 Catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B.
(A: lamina di alluminio; B: cobaltite). Immagini SEM-ETD.

La cobaltite è costituita da un ossido di Litio, Nichel e Cobalto come rilevato dalla microanalisi (Figura 20).

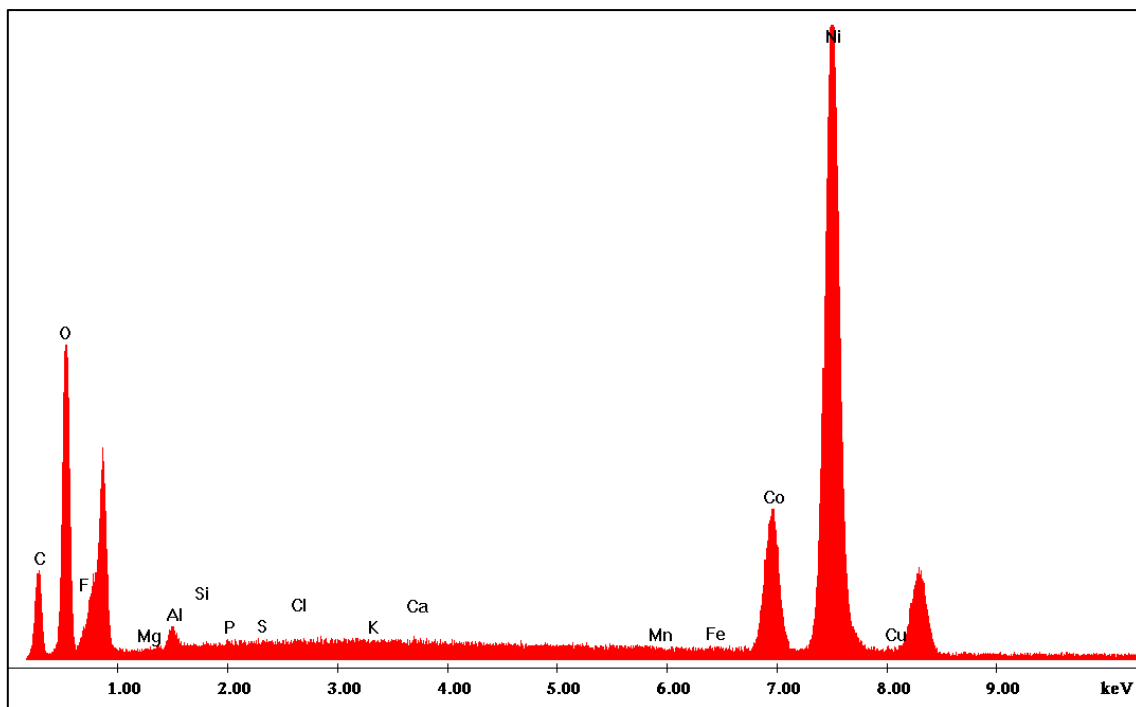


Figura 20 Materiale catodico (cobaltite) della cella vergine Panasonic NCR 18650B.
Analisi microscopica SEM-EDS.

Gli agglomerati di cobaltite hanno dimensioni massime dell'ordine di 10-15 μm (Figura 21).

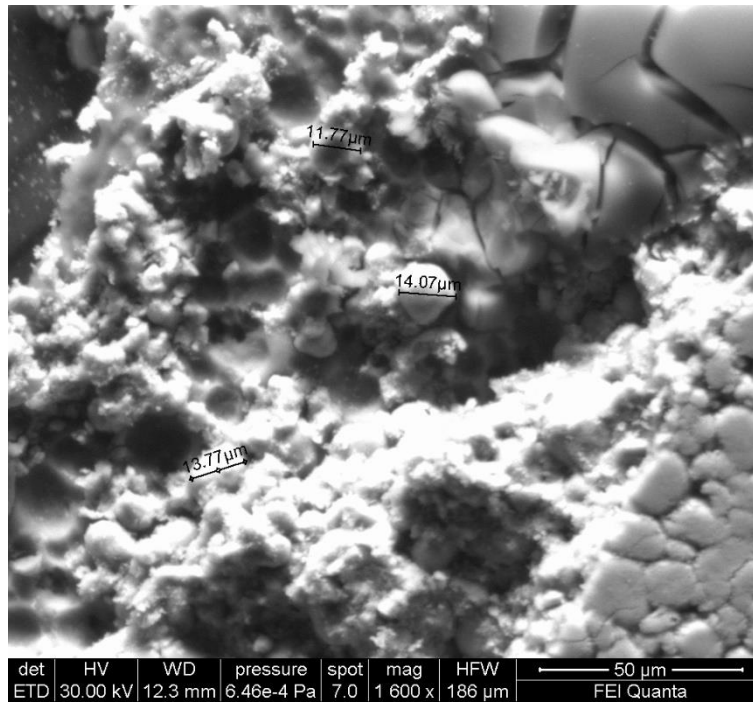


Figura 21 Dimensioni agglomerati di cobaltite del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B. Immagini SEM-ETD.

Sulla superficie del catodo si nota la presenza di formazione saline, le cui dimensioni sono mediamente dell'ordine di 70-100 μm, costituite da ossidi di Alluminio, Fluoro e Fosforo (Figura 22, Figura 23).

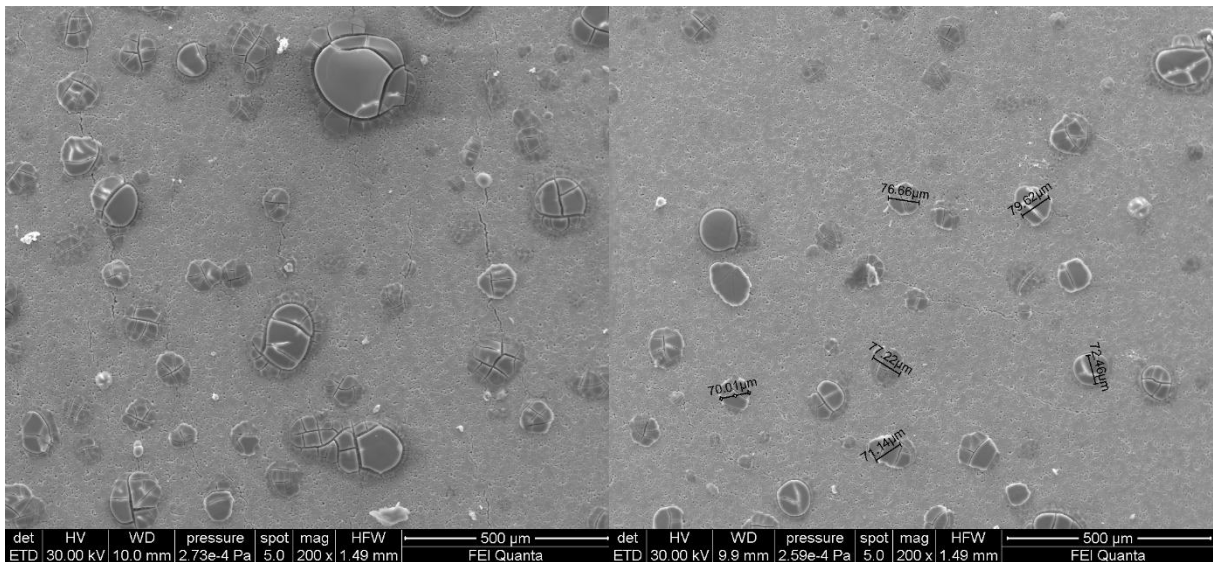


Figura 22 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B. Immagini SEM-ETD.

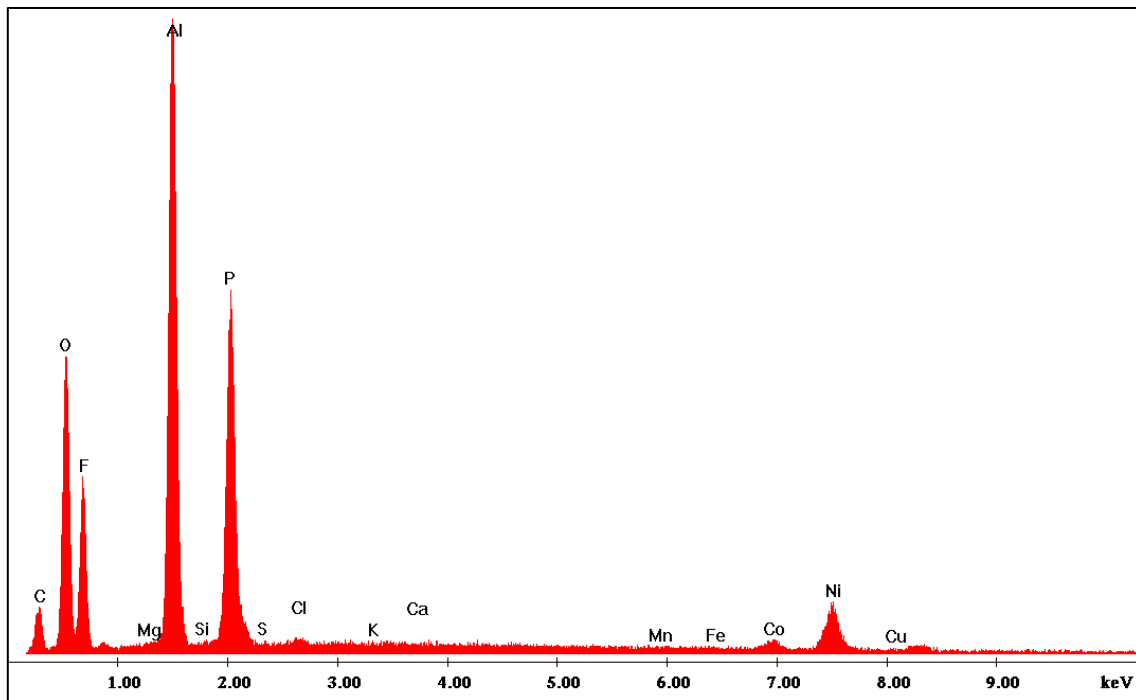


Figura 23 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650B. Analisi microscopica SEM-EDS.

Sulla superficie del separatore polimerico, visibile come uno strato bianco su di un solo lato, si nota la presenza di uno strato di elettrolita (Figura 24) a base di ossido di Alluminio, Fluoro e Fosforo (Figura 25).

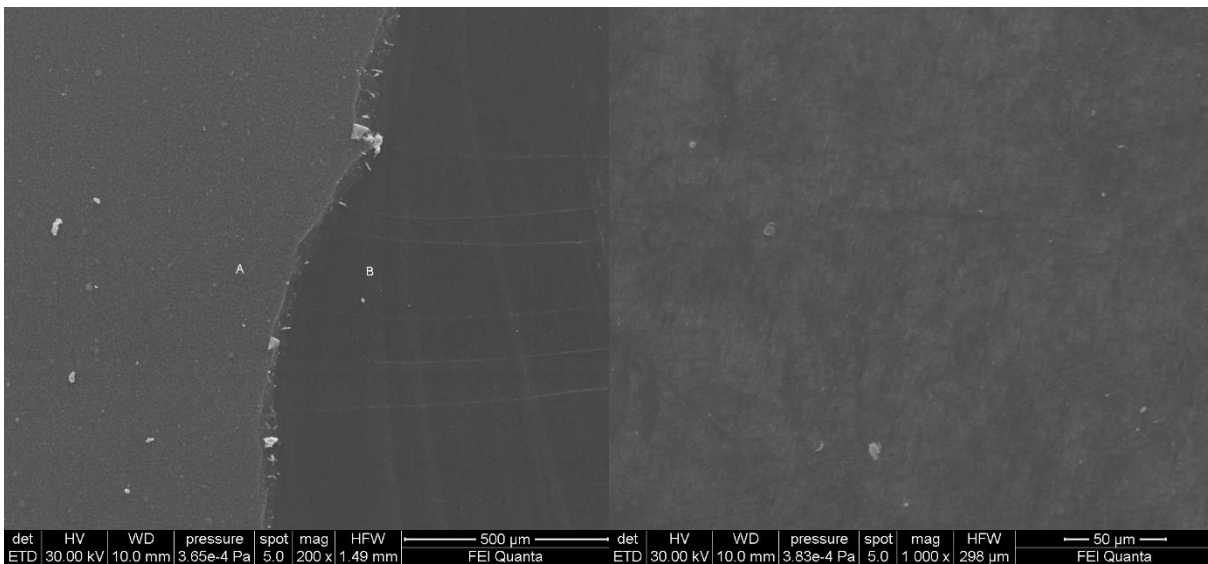


Figura 24 Separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650B. Sulla sinistra il lato ricoperto da uno strato di elettrolita (A: elettrolita; B: film organico). Immagini SEM-ETD.

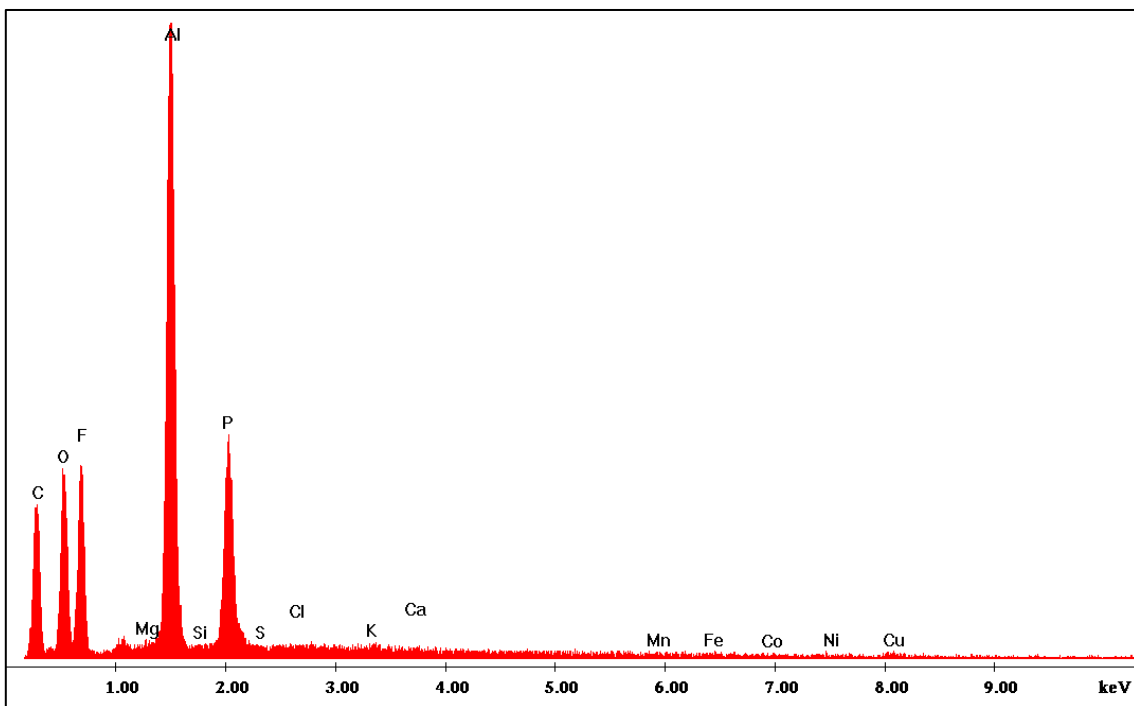


Figura 25 Elettrolita su separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650B. Analisi microscopica SEM-EDS.

2.5.3 Cella Panasonic NCR 18650BD

Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm di una cella Panasonic NCR 18650BD vergine, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

Lo spessore di grafite sulla lamina di rame è dell'ordine di circa 50 μm , sia sulla parte interna che esterna dell'anodo (Figura 26, Figura 27).

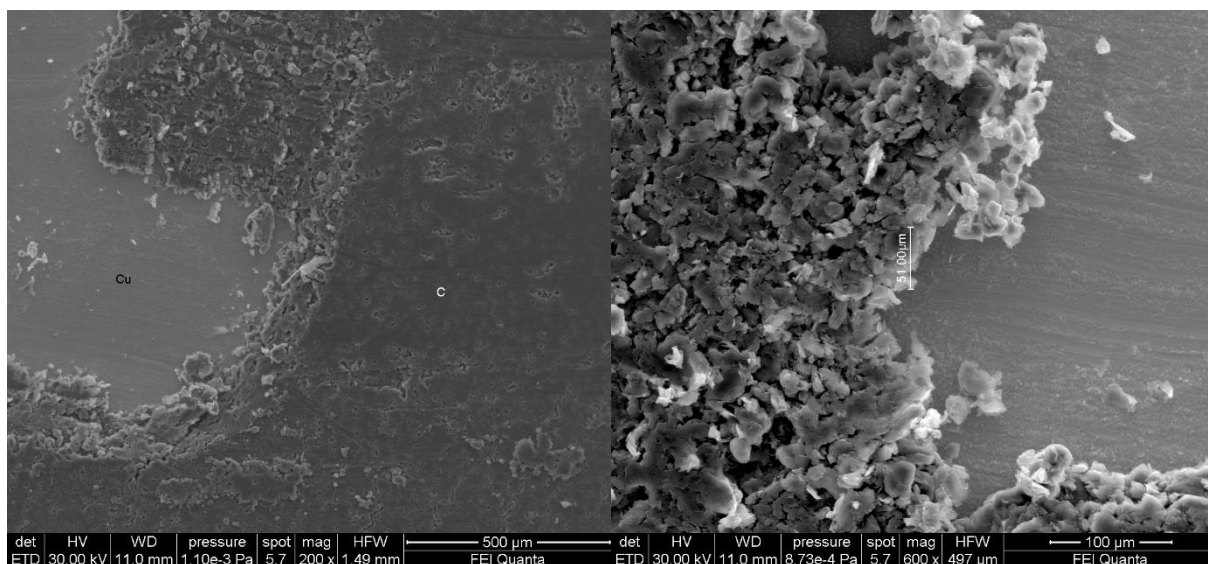


Figura 26 Anodo (parte interna) della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Immagini SEM-EDS.

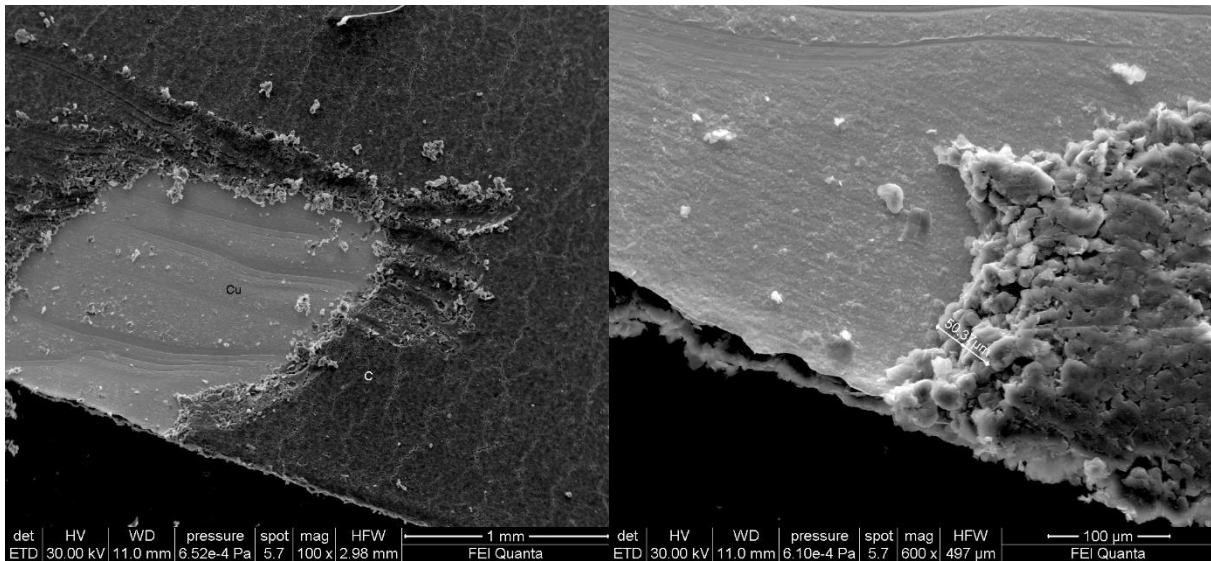


Figura 27 Anodo (parte esterna) della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Immagini SEM-ETD.

Il catodo è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici (Figura 28).

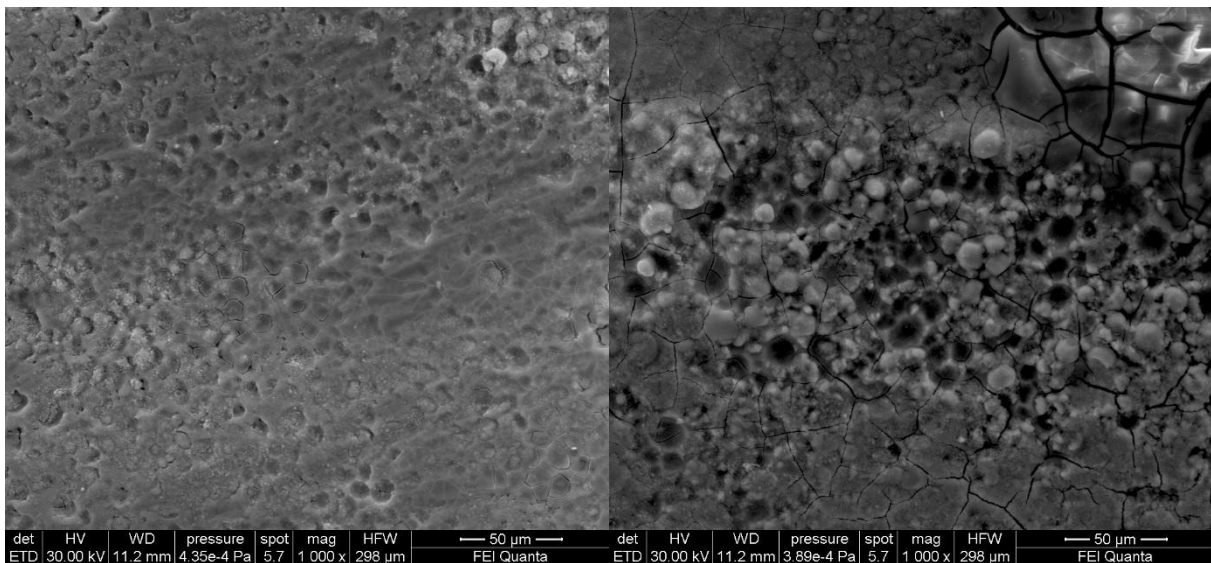


Figura 28 Catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Immagini SEM-ETD.

La cobaltite è costituita da un ossido di Litio, Nichel e Cobalto come confermato dalla microanalisi (Figura 29).

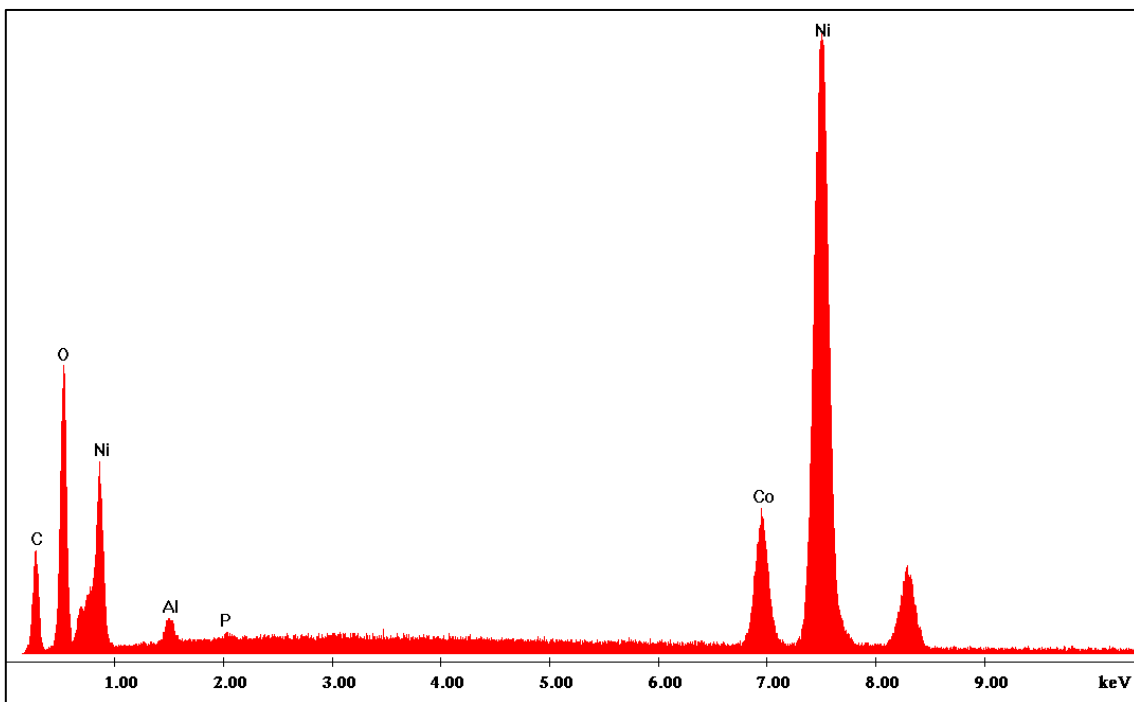


Figura 29 Materiale catodico (cobaltite) della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Analisi microscopica SEM-EDS.

Gli agglomerati di cobaltite hanno dimensioni massime dell'ordine di 10-15 μm (Figura 30).

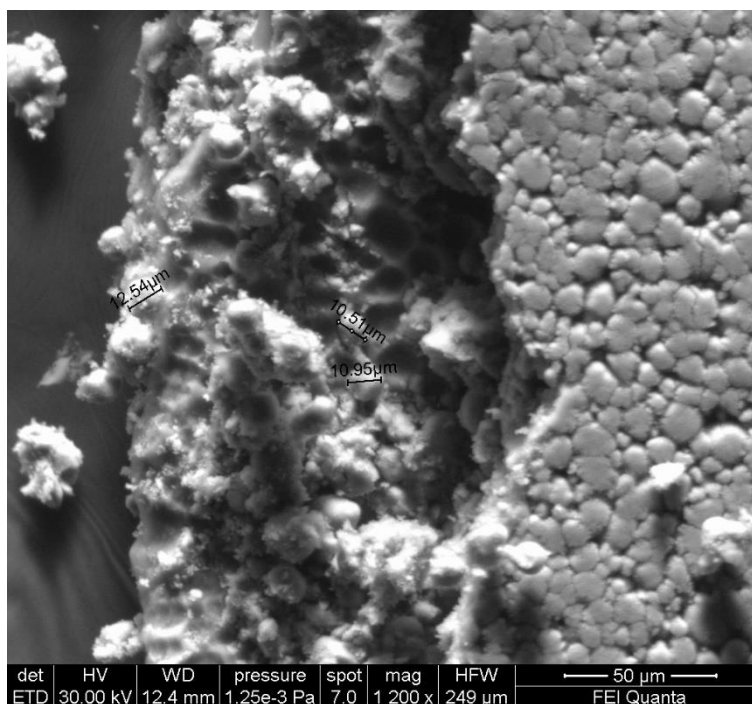


Figura 30 Dimensioni agglomerati di cobaltite del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Immagini SEM-ETD.

Sulla superficie del catodo si nota la presenza di formazione saline, le cui dimensioni sono mediamente dell'ordine di 50-100 μm , costituite da ossidi di Alluminio Fluoro e Fosforo (Figura 31, Figura 32).

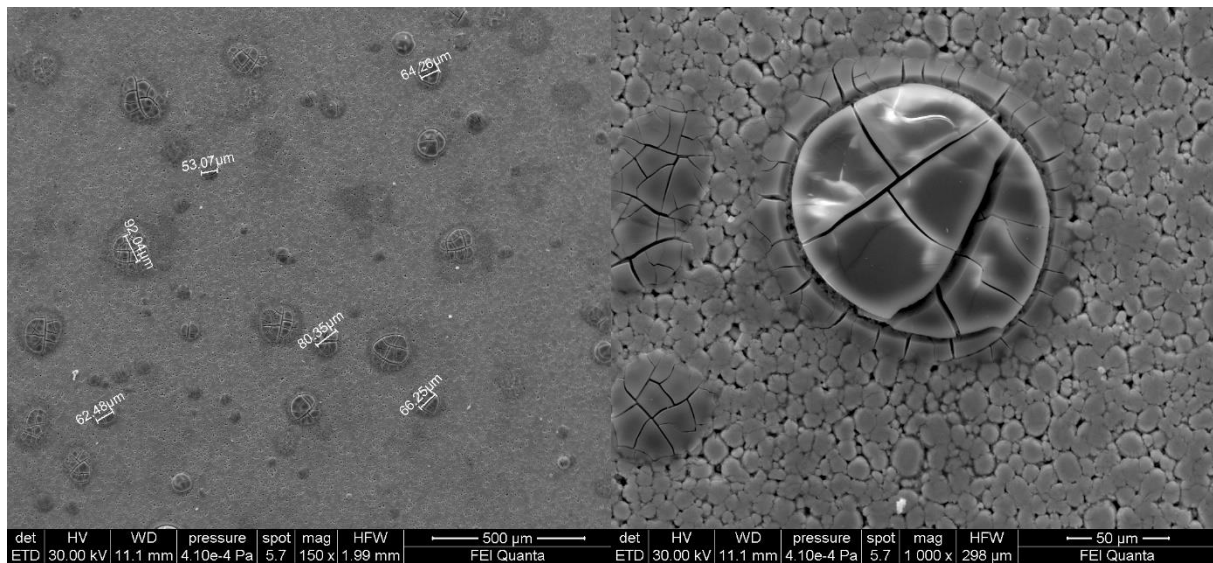


Figura 31 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Immagini SEM-ETD.

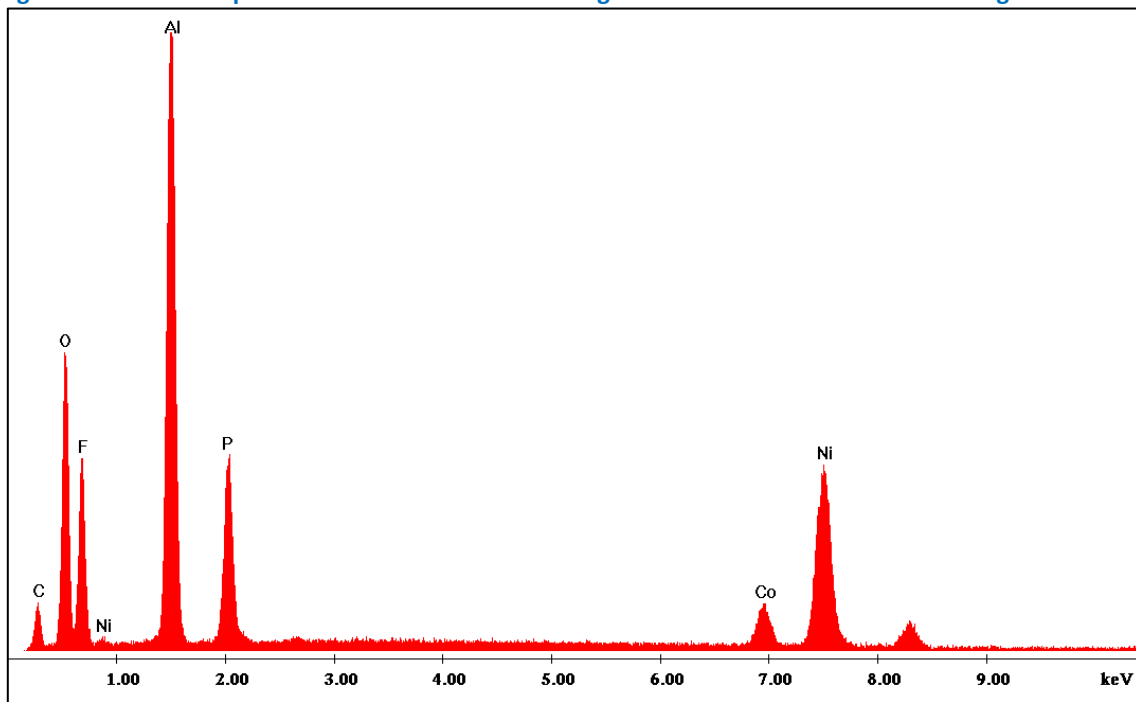


Figura 32 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Analisi microscopica SEM-EDS.

Sulla superficie del separatore polimerico, visibile come uno strato bianco su di un solo lato, si nota la presenza di uno strato di elettrolita () a base di ossido di Alluminio, Fluoro e Fosforo (Figura 33, Figura 34).

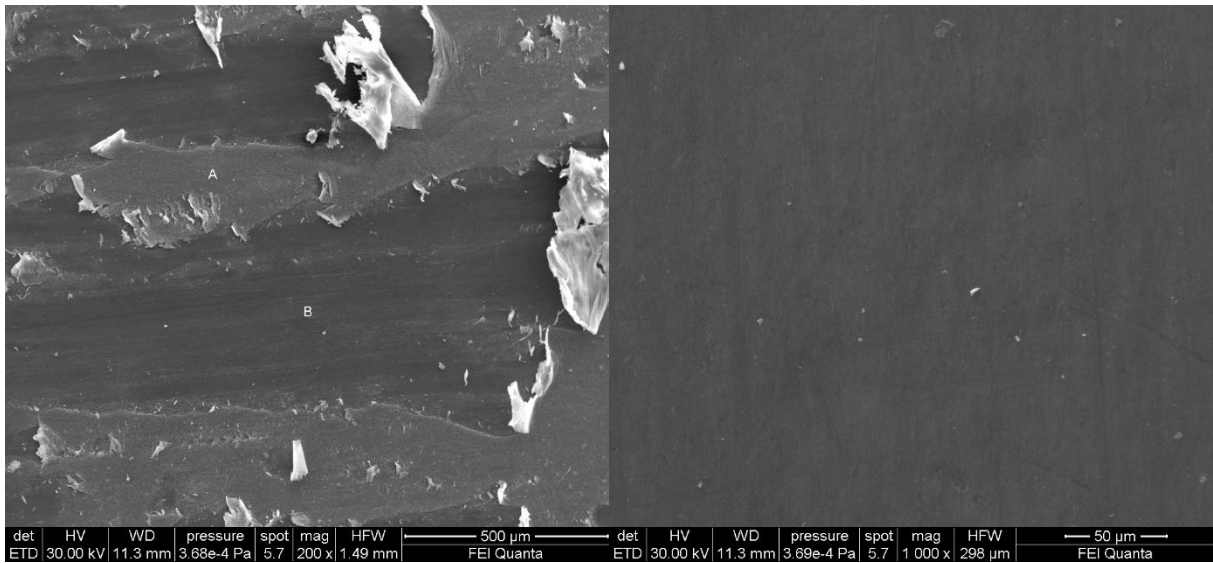


Figura 33 Separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Sulla sinistra il lato ricoperto da uno strato di elettrolita (A: elettrolita; B: film organico). Immagini SEM-ETD.

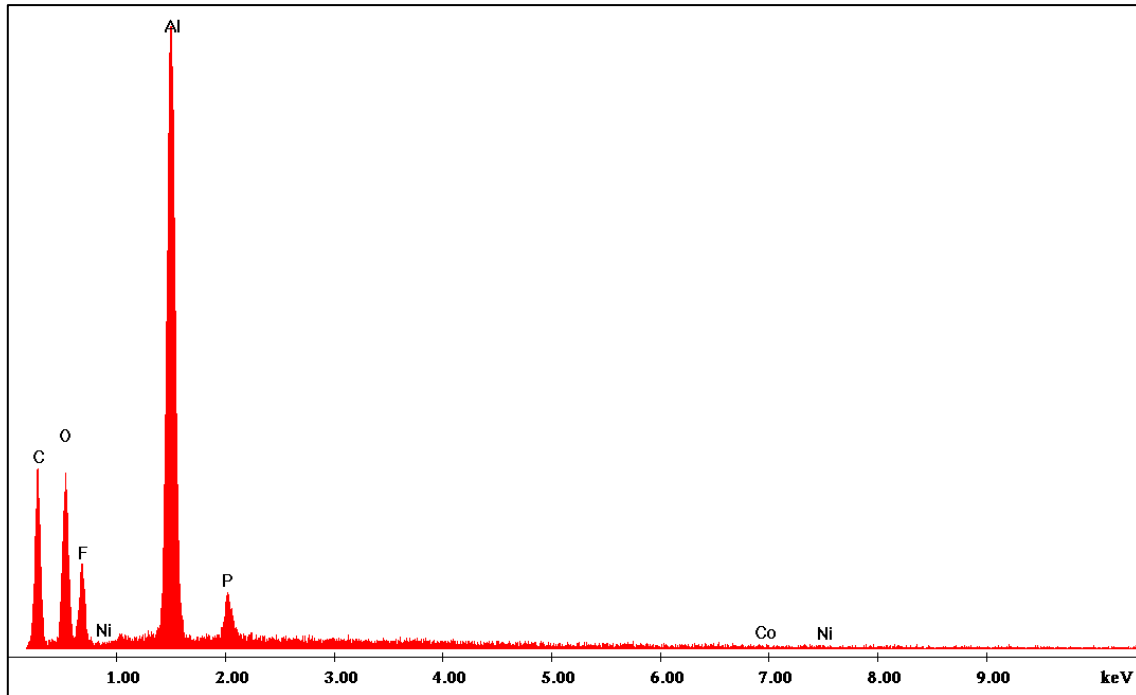


Figura 34 Elettrolita su separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Analisi microscopica SEM-EDS.

2.5.4 Cella Panasonic NCR 18650BM

Porzioni di anodo, catodo e separatore polimerico da 1 cm x 1 cm di una cella Panasonic NCR 18650BM vergine, sono state metallizzate e sottoposte ad analisi SEM-EDS.

Lo spessore di grafite sulla lamina di rame è dell'ordine di circa 55-57 µm, sia per la parte interna che esterna dell'anodo (Figura 35, Figura 36).

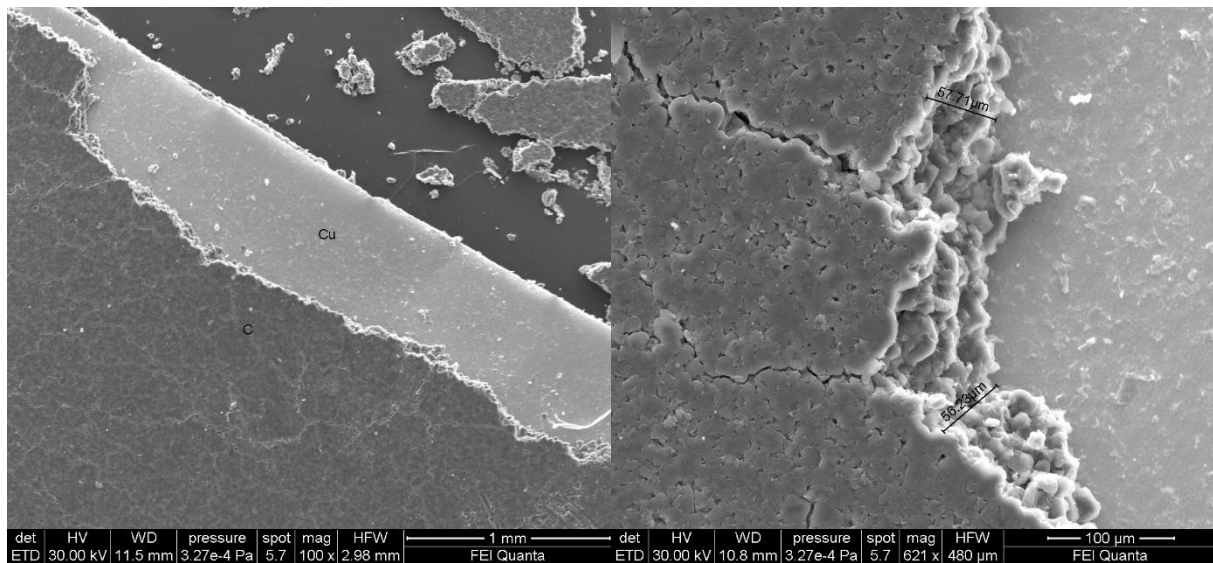


Figura 35 Anodo (parte interna) della cella vergine Panasonic NCR 18650BM. Immagini SEM-ETD.

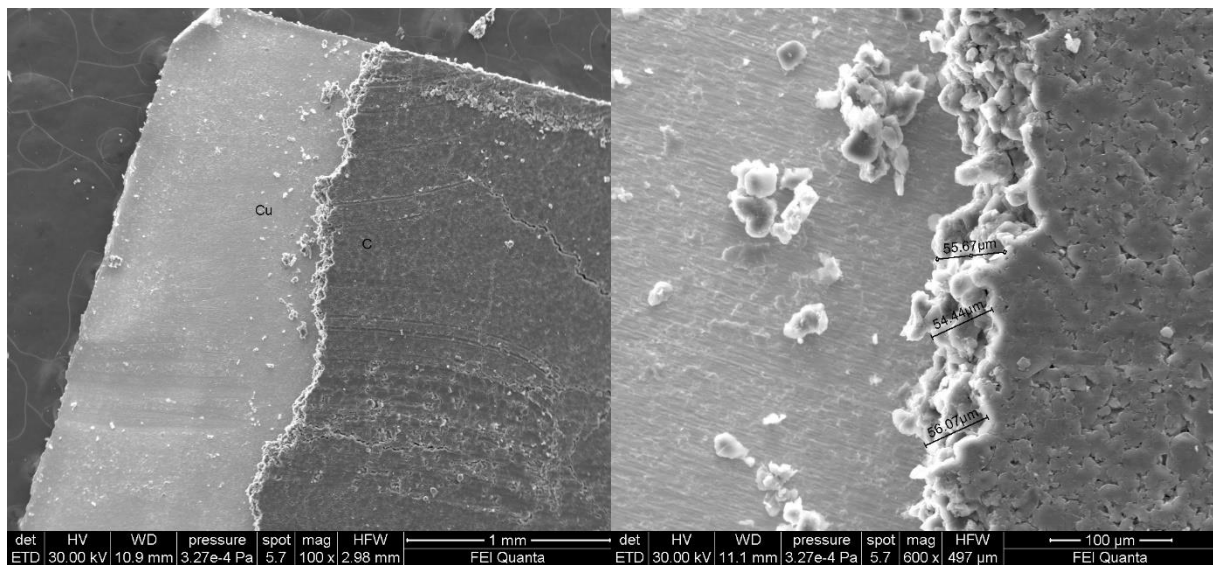


Figura 36 Anodo (parte esterna) della cella vergine Panasonic NCR 18650BM. Immagini SEM-ETD.

Il catodo è costituito da una lamina di alluminio ricoperta da cobaltite, riconoscibile sottoforma di agglomerati sferici (Figura 37).

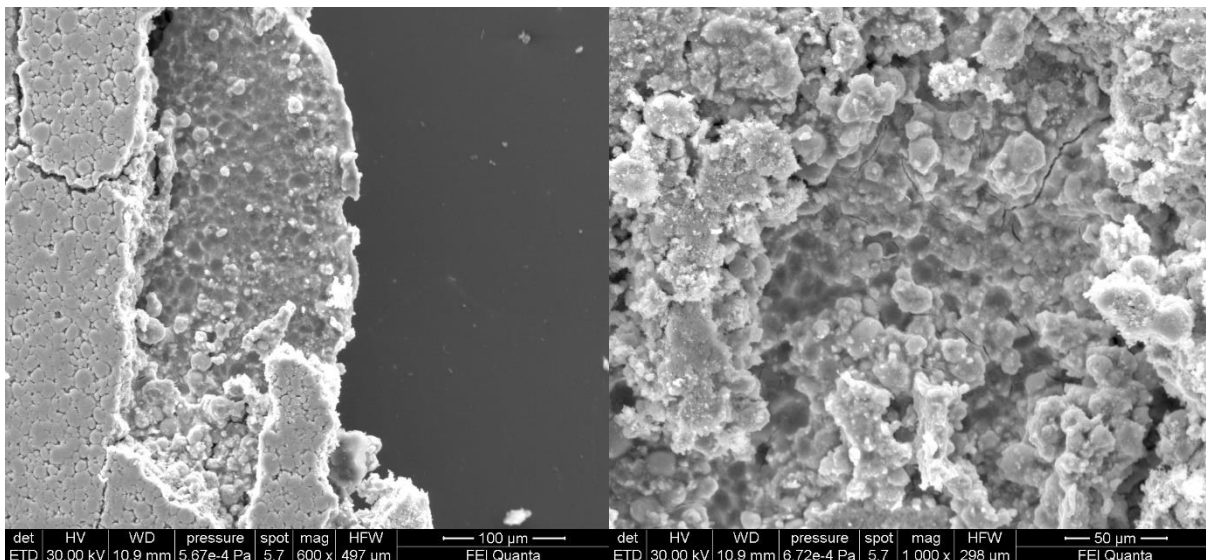


Figura 37 Catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BM (cobaltite su lamina di alluminio).
Immagini SEM-ETD.

La cobaltite è costituita da un ossido di Litio, Nichel e Cobalto come confermato dalla microanalisi (Figura 38).

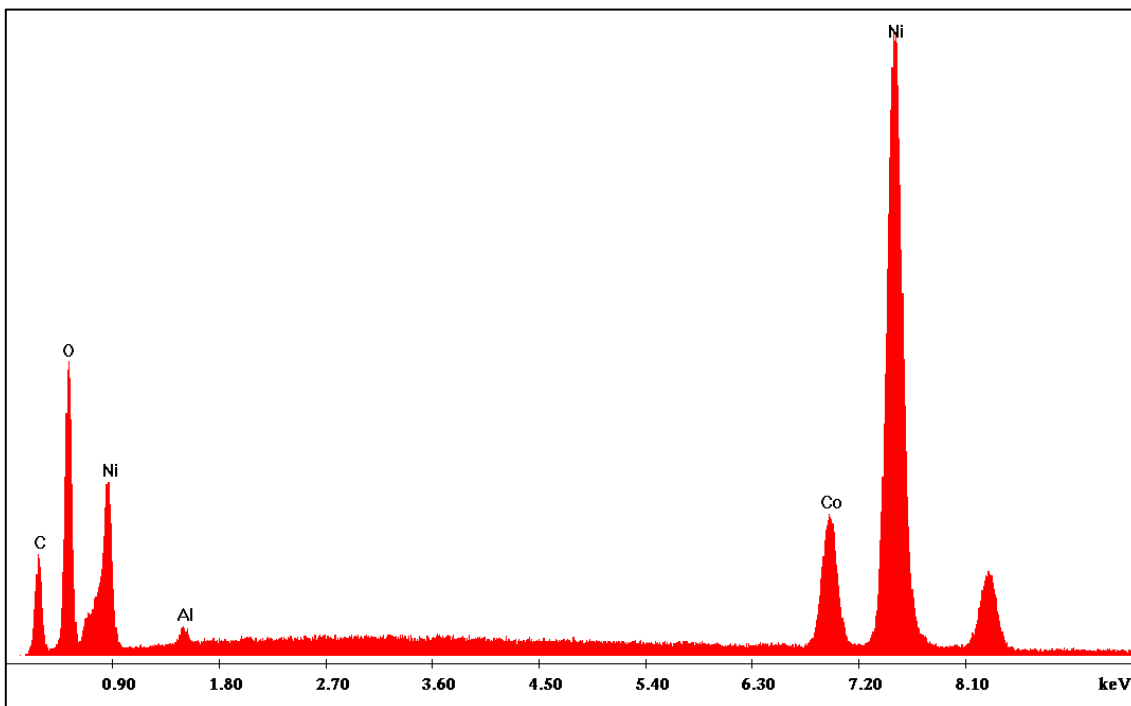


Figura 38 Materiale catodico (cobaltite) della cella vergine Panasonic NCR 18650BM.
Analisi microscopica SEM-EDS.

Gli agglomerati di cobaltite hanno dimensioni massime dell'ordine di 10-15 μm (Figura 39).

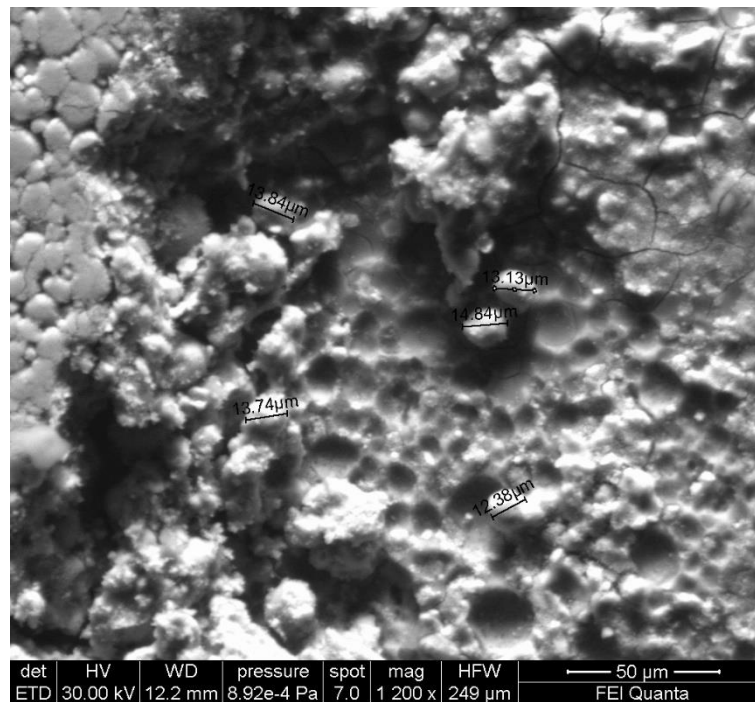


Figura 39 Dimensioni agglomerati di cobaltite del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BM. Immagini SEM-ETD.

Sulla superficie del catodo si nota la presenza di formazione saline, le cui dimensioni sono mediamente dell'ordine di 70-100 μm, costituite da ossidi di Alluminio Fluoro e Fosforo (Figura 40, Figura 41).

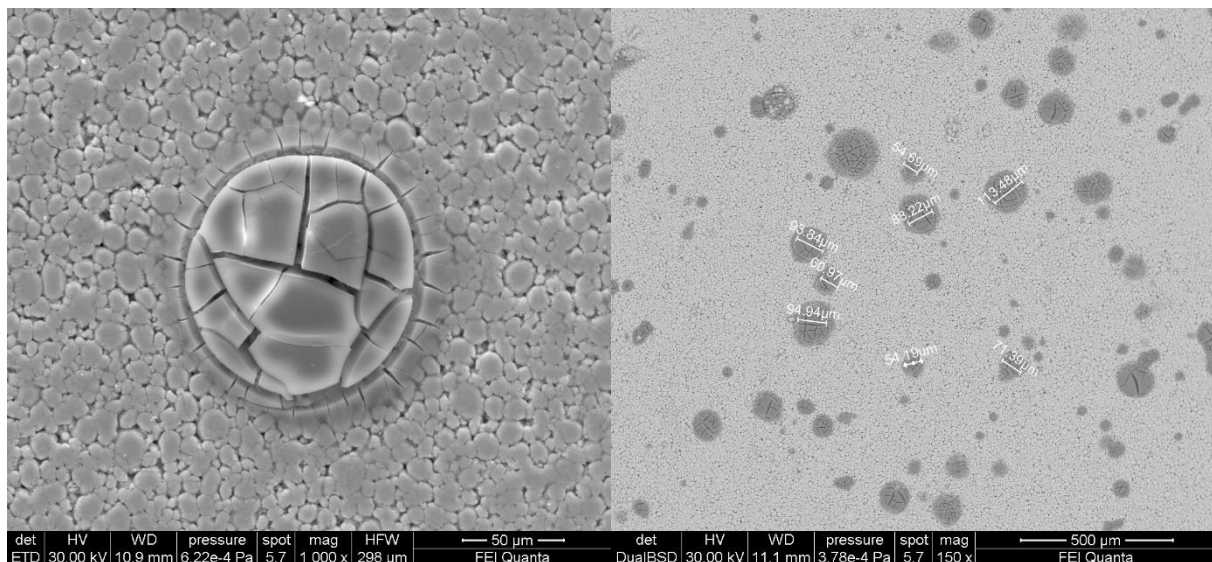


Figura 40 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BM. Immagini SEM-ETD e SEM-BSD.

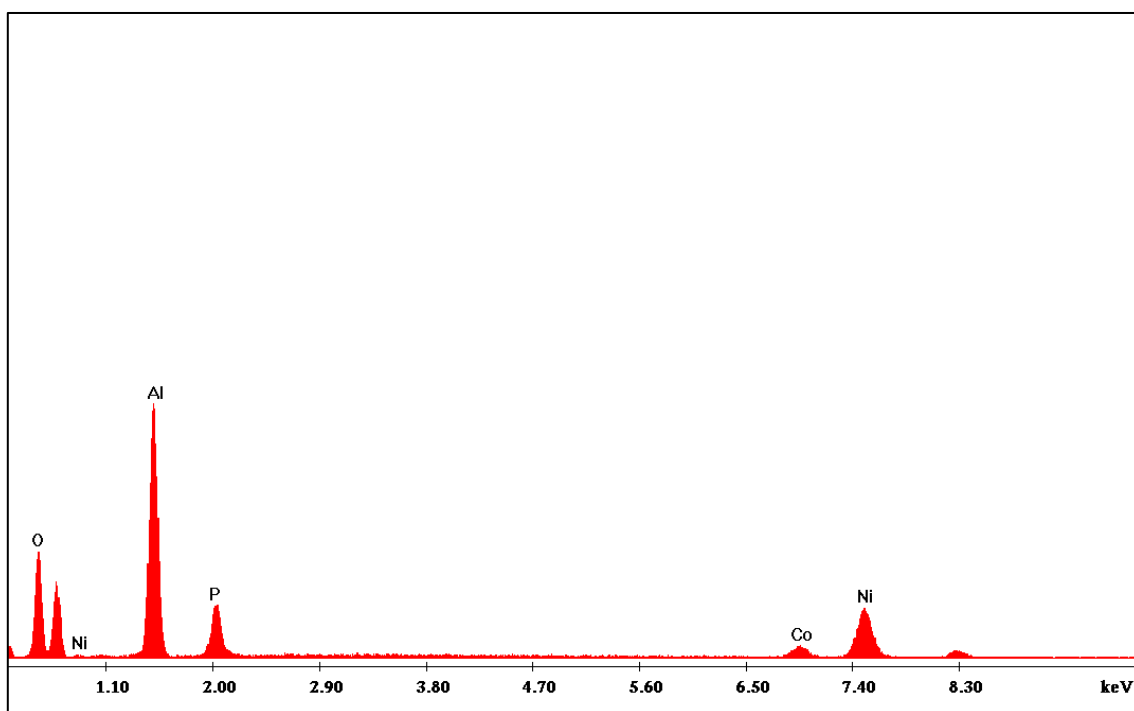


Figura 41 Sali sulla superficie del catodo della cella vergine Panasonic NCR 18650BM. Analisi microscopica SEM-EDS.

Sulla superficie del separatore polimerico, visibile come uno strato bianco su di un solo lato, si nota la presenza di uno strato di elettrolita (Figura 42) a base di ossido di Alluminio, Fluoro e Fosforo (Figura 43).

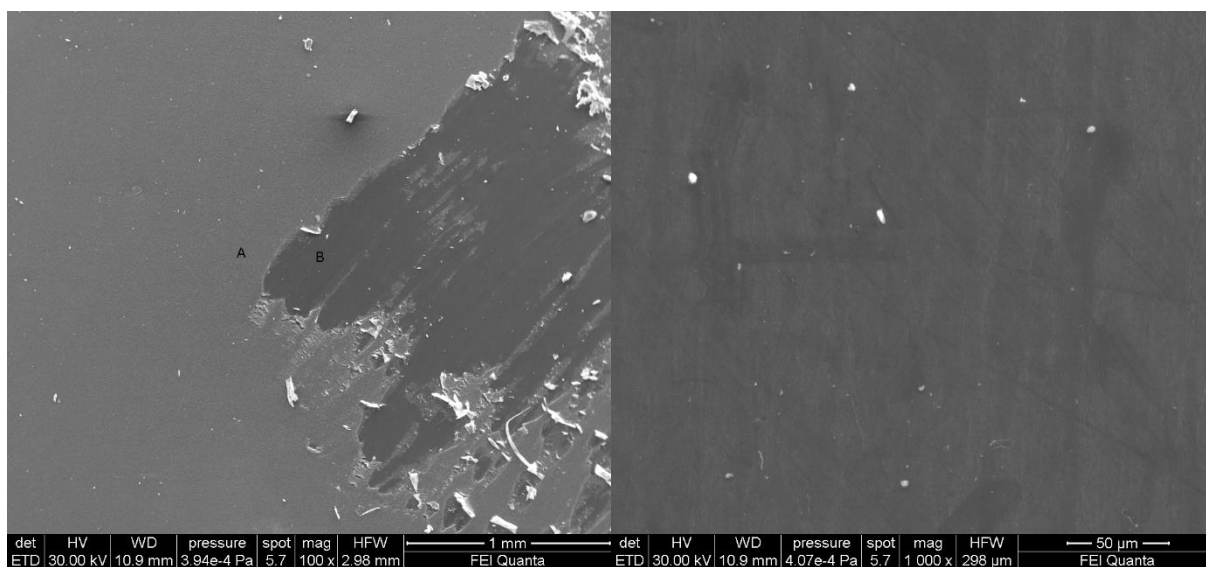


Figura 42 Separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650BD. Sulla sinistra il lato ricoperto da uno strato di elettrolita (A: elettrolita; B: film organico). Immagini SEM-ETD.

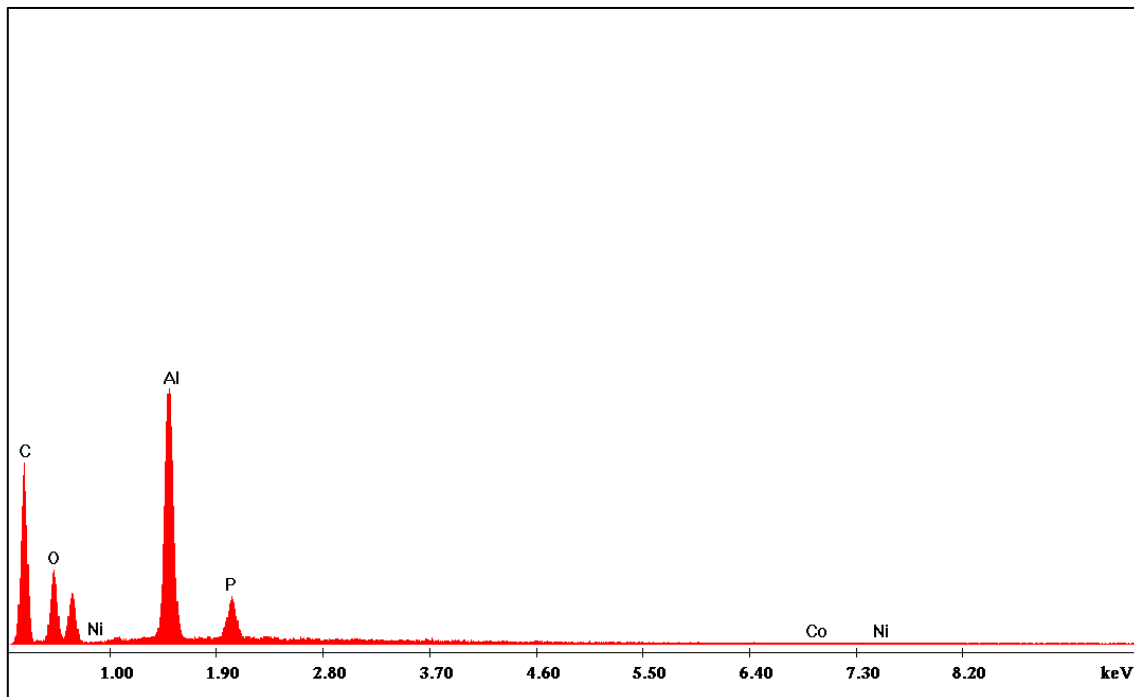


Figura 43 Elettrolita su separatore polimerico della cella vergine Panasonic NCR 18650BM. Analisi microscopica SEM-EDS.

2.6 Analisi XRD dei materiali catodici delle celle Panasonic NCR 18650

Sono state condotte analisi di diffrazione dei raggi X (XRD) (X-Ray Diffraction) sul materiale catodico recuperato dalle quattro celle Panasonic.

L'analisi XRD è stata effettuata su un campione di circa 6cm² della lamina catodica, utilizzando un diffrattometro Rigaku Ultima+ munito di una sorgente radiante CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) e una geometria θ - θ Bragg-Brentano. L'analisi è stata effettuata impostando una velocità di scansione di 1 grado/min, nell'intervallo $15^\circ < \theta < 90^\circ$ e acquisendo i segnali di diffrazione ogni $0,02^\circ$.

La Figura 44 mostra i diffrattogrammi ottenuti sui campioni di materiale catodico delle quattro celle in esame, a confronto con i picchi di diffrazione della fase di riferimento LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ (scheda 00-153-3818 del Crystallography Open Database).

L'analisi qualitativa delle fasi è stata effettuata tramite il software Qual X, che ha permesso di associare i pattern di diffrazione sperimentale alla fase trigonale dell'ossido Li(Ni_{0.5}Co_{0.5})O₂.

Sui diffrattogrammi sono state effettuate delle analisi Rietveld, tramite il software Maud, dalle quali si estrapolano le dimensioni medie dei cristalliti e i parametri di cella esagonale a e c , riportati in Tabella 2.

L'analisi delle fasi indica, per ciascun materiale catodico, l'appartenenza al gruppo spaziale caratteristico delle cobaltiti [41, 42], con l'identificazione di una singola fase LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂. Il rapporto tra i parametri di cella c/a si attesta per tutti i campioni su un valore pari a 4,96, a conferma di una struttura di tipo lamellare [42].

Dai dati di letteratura si evince però che la famiglia dei catodi commerciali NCR è costituita da materiali isostrutturali con una formulazione del tipo Li(Ni,Co,Al)O₂[43]. Nei nostri campioni la presenza dell'alluminio sembrerebbe supportata dal valore del parametro di cella $c > 14,1 \text{ \AA}$, ottenuto dall'analisi Rietveld assumendo l'appartenenza al gruppo spaziale R $\bar{3}m$ per i materiali catodici in esame. È infatti stata riportata in letteratura [42] una leggera espansione del parametro c , rispetto al composto LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂, in presenza di alluminio e motivata sulla base dell'effetto polarizzante dello ione Al⁺³ nella struttura lamellare. Si ipotizza pertanto la presenza di una certa quantità di alluminio come costituente reticolare.

Il campione catodico proveniente dalla cella NCR 18650 (PR) presenta una dimensione media dei cristalliti (≈ 80 nm) superiore agli altri campioni; in questi ultimi la dimensione media dei cristalliti risulta essere pressoché omogenea nell'intorno di circa 50 nm.

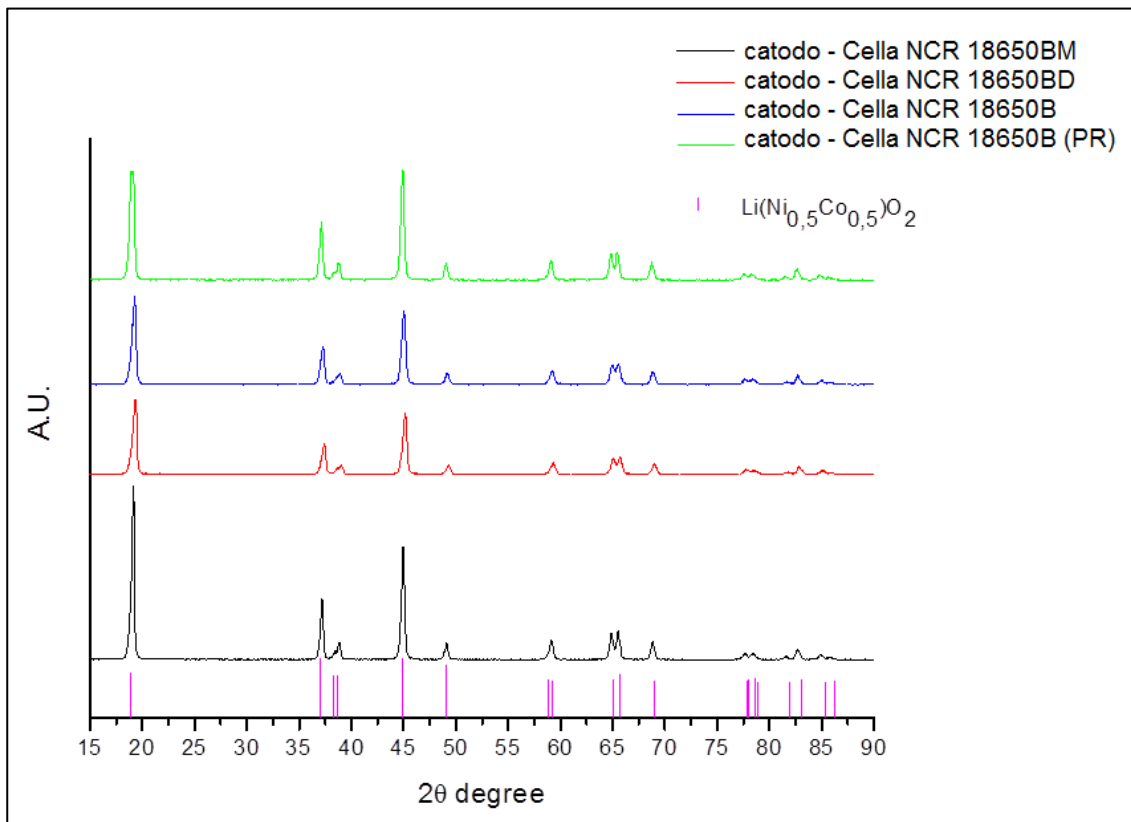


Figura 44 Diffratogrammi di campioni catodici provenienti dalle celle disassemblate; in basso i picchi di diffrazione della fase di riferimento.

Tabella 2 Dimensione media dei cristalliti e parametri di cella, ottenuti dall’analisi dei diffratogrammi in Figura 44.

CAMPIONE	Dimensione media dei cristalliti (nm)	Parametro di cella <i>a</i> (Å)	Parametro di cella <i>c</i> (Å)
Catodo – Cella NCR 18650BM	81,015(3)	2,866(3)	14,227(0)
Catodo – Cella NCR 18650BD	54,178(3)	2,865(0)	14,215(6)
Catodo – Cella NCR 18650B	53,721(4)	2,866(2)	14,218(3)
Catodo – Cella NCR 18650B (PR)	53,532(2)	2,866(5)	14,217(9)

3 Conclusioni

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

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

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

4 Riferimenti bibliografici

1. R. Spotnitz, J. Franklin, "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *J. Power Sources*. 113 (2003) 81–100. doi:10.1016/S0378-7753(02)00488-3.
2. E.P. Roth, C.C. Crafts, D.H. Doughty, J. McBreen, "Advanced technology development program for lithium-ion batteries : thermal abuse performance of 18650 Li-ion cells.", Albuquerque, NM, and Livermore, CA, 2004. doi:10.2172/918751.
3. Q. Wang, J. Sun, G. Chu, "Lithium Ion Battery Fire And Explosion", *Fire Saf. Sci.* 8 (2005) 375–382. doi:10.3801/IAFSS.FSS.8-375.
4. S.-W. Eom, M.-K. Kim, I.-J. Kim, S.-I. Moon, Y.-K. Sun, H.-S. Kim, "Life prediction and reliability assessment of lithium secondary batteries", *J. Power Sources*. 174 (2007) 954–958. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.208.
5. P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, G. Marlair, "Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry", *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5271–5280. doi:10.1039/C1EE02218K.
6. A.W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler, V. Hacker, "Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes", *RSC Adv.* 4 (2014) 3633–3642. doi:10.1039/C3RA45748F.
7. F. Larsson, B.-E. Mellander, "Abuse by External Heating, Overcharge and Short Circuiting of Commercial Lithium-Ion Battery Cells", *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1611–A1617. doi:10.1149/2.0311410jes.
8. N. Ponchaut, F. Colella, K. Marr, Q. Horn, "Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems Single Cell Failure", in: *Battcon International Stationary Battery Conference*, Exponent Inc. Natick, Orlando, FL, 2015: pp. 1–10.
9. A.W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler, V. Hacker, "Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge", *RSC Adv.* 5 (2015) 57171–57186. doi:10.1039/C5RA05897J.
10. F. Larsson, P. Andersson, B.-E. Mellander, "Lithium-Ion Battery Aspects on Fires in Electrified Vehicles on the Basis of Experimental Abuse Tests", *Batteries*. 2 (2016) 9. doi:10.3390/batteries2020009.
11. A. Lecocq, M. Bertana, B. Truchot, G. Marlair, "Comparison of the Fire Consequences of an Electric Vehicle and an Internal Combustion Engine Vehicle", in: *International Conference on Fires in Vehicles*, 2012: pp. 183–194.
12. A. Rahman, R. Afroz, M. Safrin, "Recycling and disposal of lithium batteries: an economical and environmental approach", *IJUM Eng. J.* 18 (2017) 238–252.
13. C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R.T. Long, "Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment", Springer US, Boston, MA, 2011. doi:10.1007/978-1-4614-3486-3.
14. M. Cellura, S. Longo, A. Orioli, D. Panno, "Life Cycle Assessment di sistemi per le auto elettriche, Report RdS/2012/ 093", 2011.
15. C. Di Bari, E. Conigli, F. Rossi, R. Calvigioni, C. Manni, I. Morriello, F. Messale, "Rapporto tecnico sul calcolo del carico di fuoco, sulla metodologia di prova adottata e presentazione dei risultati delle prove di incendio ed estinzione effettuate su Litio metallico e su celle Litio-ione, Report RdS/PAR2015/199", 2016.
16. C. Di Bari, V. Sglavo, "Batterie Litio-ione: sulla catena degli eventi termici che può condurre a esplosione ed incendio, Report RdS/PAR2015/200", 2016.
17. D. De Angelis, "Caratterizzazione dei materiali di celle litio-ione da trattare e opzioni tecnologiche attualmente esistenti per il loro recupero, Report RdS/PAR2013/195", 2014.
18. F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.-E. Mellander, "Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires", *Sci. Rep.* 7 (2017) 10018. doi:10.1038/s41598-017-09784-z.

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

38. X. Zeng, J. Li, N. Singh, "Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 1129–1165. doi:10.1080/10643389.2013.763578.
39. Decreto Legislativo 9 Aprile 2008 n. 81 (Testo unico sulla salute e sicurezza sul lavoro) e s.m.i.
40. Panasonic Ideas for life (2G23X0KYKU) - Cell Type NCR18650B.
41. Relaxation Phase Analysis of Li-Ni-O Cathode for Secondary Lithium-ion Battery - Abstract #60, 224th ECS Meeting, © 2013 The Electrochemical Society.
42. M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, "Preparation and Characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ by Molten Salt Synthesis for Li Ion Batteries" *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11712-11720.
43. W. K. Pang, M. Alam, V. K. Peterson, N. Sharma, "Structural evolution of electrodes in the NCR and CGR cathode-containing commercial lithium-ion batteries cycled between 3.0 and 4.5 V: An operando neutron powder-diffraction study", *J. Mater. Res.*, 30-3 (2015) 373-380.

Appendice: curricula dei componenti il gruppo di studio

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

Prof. Alessandro Bacaloni

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

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

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

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

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

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

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

mesi; ISPESL DIL "Messa a punto di metodologie di rilevazione di inquinanti organici (antiparassitari carbammati, tiocarbammati, erbicidi)" 1991-1992 – durata 24 mesi; Progetto di ricerca ISPESL 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 ISPESL 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 ISPESL B1-32/DIL/04 "Caratterizzazione dell'esposizione a ritardanti di fiamma aerodispersi in particolari tipologie di ambienti lavorativi" – durata 12 mesi; Progetto ISPESL 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/amperometrici) e chimico-

fisica (e.g. analisi termiche, strutturali e morfologiche, spettroscopia Raman/IR, NMR). Autore di circa 60 pubblicazioni a stampa sui temi suddetti in riviste scientifiche internazionali.

Dott.ssa Susanna Insogna

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

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

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

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

Dott. Luca Farina

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