



LO SVILUPPO DELLE BATTERIE AL LITIO DAGLI ANNI OTTANTA AD OGGI

Il successo della tecnologia del litio, che inizia ai primi anni Ottanta con le batterie primarie per dispositivi impiantabili, aumenta in modo dirompente con le batterie ricaricabili litio ione (LIB) che hanno consentito incredibili sviluppi all'elettronica portatile e che oggi consentono l'avvio del mercato dei veicoli elettrici. Sono qui ripercorse alcune tappe fondamentali nello sviluppo delle LIB, che sono state oggetto dell'assegnazione del Premio Nobel per la Chimica 2019.

Lo sviluppo di una tecnologia basata sul litio è dovuto al fatto che il litio è il metallo più elettropositivo ($V_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3,03 \text{ V}$ vs. elettrodo normale a idrogeno) e il più leggero ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$), quindi di elevata capacità specifica ($3,86 \text{ Ah g}^{-1}$), caratteristiche che consentono la



realizzazione di una grande varietà di batterie di elevata energia specifica, anche se tali vantaggi sono controbilanciati dalla sua elevata reattività. Il primo grande successo è stato la batteria primaria Li/I_2 -PVP (anodo di litio metallico, catodo di un complesso a trasferimento di carica fra I_2 e polivinilpiridina ed elettrolita ioduro di litio) che a partire dai primi anni Ottanta, per affidabilità e longevità (oltre 10 anni), è diventata il sistema di scelta per l'alimentazione dei pacemaker impiantabili. Ad oggi nel mondo vengono impiantati più di 700 mila di questi dispositivi salvavita all'anno [1].

La scoperta e lo sviluppo negli anni Settanta dei composti ad intercalazione di ioni litio hanno aperto la strada alle batterie al litio ricaricabili. Tali composti, solidi inorganici in grado di intercalare-deintercalare reversibilmente un numero "x" di ioni litio per molecola di composto, devono avere potenziali elevati per operare come elettrodi positivi e bassi per essere usati come elettrodi negativi, per realizzare batte-

rie ad alto voltaggio. L'energia di Fermi degli elettrodi positivi deve però essere superiore al HOMO degli elettroliti e quella dei negativi inferiore al LUMO, affinché le batterie operino in condizioni di stabilità termodinamica. Le reazioni di intercalazione devono avvenire

con minime modificazioni strutturali del materiale ospitante (*host*) per tutto il Li^+ inserito, accompagnate eventualmente da piccole variazioni di volume per evitare fenomeni di amorizzazione, causa della perdita di contatto elettrico con conseguente breve vita degli elettrodi. La struttura dell'*host* deve essere la più leggera possibile e in grado di ospitare un elevato numero di ioni Li^+ , per assicurare un'alta capacità specifica al materiale, e le conduttività elettronica e ionica di questi conduttori misti devono essere sufficientemente elevate per assicurare batterie con potenze elevate.

Il primo composto ad intercalazione usato come elettrodo positivo in una batteria ricaricabile al litio è stato il TiS_2 , proposto a metà degli anni Settanta da M.S. Whittingham che, in piena crisi petrolifera, lavorava alla Exxon per sviluppare nuove batterie ricaricabili. Sono stati poi studiati altri composti, come ossidi a base di vanadio, di manganese o di cobalto. In particolare, la cobaltite di litio (LiCoO_2), caratterizzata da

un potenziale di intercalazione circa doppio rispetto a quello del TiS_2 fu proposta nel 1980 da John B. Goodenough *et al.* ed è tuttora molto utilizzata. Nonostante l'ottimo funzionamento dei materiali catodici, l'utilizzo in una batteria ricaricabile a litio metallico con elettrolita organico liquido risultò però improponibile per problemi all'interfase litio/elettrolita, in quanto la deposizione non uniforme del litio portava alla formazione di dendriti, causa di pericolosi cortocircuiti. A partire dai primi anni Ottanta una fervente attività si è concentrata sullo sviluppo delle batterie ricaricabili a base di litio seguendo due diversi approcci.

Batterie al litio polimeriche

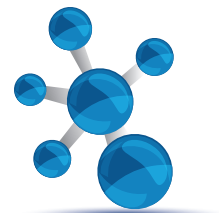
Un approccio prevedeva il mantenimento del litio metallico e la sostituzione dell'elettrolita organico liquido con un elettrolita polimerico solido e questo ha portato allo sviluppo delle cosiddette "batterie al litio polimeriche". Gli elettroliti polimerici erano costituiti generalmente da macromolecole con eteroatomi di ossigeno, come il polietilenoossido (PEO) e sali di litio (LiX , $\text{X}=\text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \dots$), in cui gli eteroatomi erano in grado di coordinare gli ioni litio. La conduzione ionica avveniva a seguito dei moti termici locali delle macromolecole, con gli ioni Li^+ che passavano da un sito di coordinazione ad un altro. Il PEO è però un polimero caratterizzato da un elevato grado di cristallinità a temperatura ambiente e, poiché la conduzione avviene nella fase amorfa, la conducibilità degli elettroliti PEO-sale non era sufficientemente elevata per batterie che operassero a temperatura ambiente. Infatti questi elettroliti, pur presentando il grande vantaggio di poter essere prodotti sotto forma di film sottili (alcune decine di micrometri), raggiungono valori di conducibilità accettabili per un utilizzo in batterie solo a temperature superiori a 60°C , fatto che ne precludeva l'uso in dispositivi portatili. Nei primi anni Novanta, nel tentativo di estendere l'utilizzo di queste batterie al mercato dell'elettronica in grande espansione e da cui veniva la forte domanda di batterie con prestazioni sempre maggiori, notevoli sforzi furono concentrati sull'aumento della conducibilità degli elettroliti polimerici a temperatura ambiente. Furono sviluppati sia nuovi polimeri a bassa cristallinità, (copolimeri, polimeri con corte catene solvatanti attaccate alla catena principale e polimeri inter-compenetrati), che nuovi sali di litio con anioni grandi e polarizzabili. Fra questi i migliori risultati furono ottenuti con il bi-

s(trifluorometilsulfonyl)immide ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) e la sostituzione dei sali convenzionali (perclorati e triflati) con questi nuovi sali portava sempre ad un forte aumento della conducibilità di tutti i complessi, accompagnato anche da un abbassamento del punto di fusione degli eutettici [2]. L'obiettivo di una conducibilità di $10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente fu però raggiunto solo aggiungendo ai complessi PEO-sale un solvente organico come plasticizzante e con tali elettroliti, detti anche "elettroliti polimerici ibridi e/o gelificati", sono stati sviluppati prototipi preindustriali di batterie, mai messe sul mercato per motivi di sicurezza, in quanto persisteva ancora, anche se in minor misura, il problema delle dendriti. Vennero anche sviluppati elettroliti polimerici con aggiunta di plasticizzanti solidi che ne migliorarono le proprietà, ma l'aumento della conducibilità non era tale da consentirne l'utilizzo in batterie che dovevano operare a temperatura ambiente e sub-ambiente [3].

Batterie agli ioni di litio

L'altro approccio per lo sviluppo delle batterie al litio ricaricabili è stato quello di sostituire il litio metallico con un secondo materiale ad intercalazione di litio avente un potenziale elettrodico significativamente inferiore a quello dei materiali ad intercalazione usati come elettrodi positivi. Nasce la batteria denominata *rocking-chair* [4], in cui, durante la scarica, gli ioni litio sono de-intercalati dall'elettrodo negativo, migrano attraverso la soluzione elettrolitica e si intercalano all'elettrodo positivo, mentre, durante la carica, il processo procede in direzione opposta.

Fra i vari materiali proposti come elettrodi negativi, i materiali carboniosi (grafiti o carboni), che intercalano litio a potenziali molto negativi, vicini al valore del potenziale elettrodico della coppia Li^+/Li , fino ad un massimo di 1 litio ogni 6 atomi di carbonio, hanno portato allo sviluppo delle cosiddette batterie litio-ione (LIB). Le prime batterie commercializzate a partire dal 1991 dalla Sony avevano la cobaltite come elettrodo positivo, propilene carbonato (PC)- LiPF_6 come elettrolita e un particolare carbon coke ottenuto dal petrolio, come elettrodo negativo, che A. Yoshino nel 1985, lavorando presso la Asahi Kasei Corporation, aveva dimostrato essere in grado di inserire in modo reversibile ed efficiente gli ioni litio. Ovviamente la sostituzione del litio metallico con LiC_6 penalizzava l'energia specifica della cella a causa della



più bassa capacità specifica della grafite rispetto al litio ($0,372 \text{ Ah g}^{-1}$ per la grafite rispetto al $3,86 \text{ Ah g}^{-1}$ per il litio metallico), che però per problemi di interfase richiedeva un quantitativo di litio circa quadruplo rispetto al valore stechiometrico. Comunque gli alti potenziali di queste batterie litio-ione ($>3,6 \text{ V}$) consentivano di fornire un'energia specifica significativamente superiore a quella delle batterie convenzionali dell'epoca e questo ha determinato il grandissimo successo delle LIB. Queste batterie, in continua evoluzione in termini di prestazioni, affidabilità e sicurezza, grazie agli immensi sforzi che a livello mondiale la ricerca ha compiuto negli ultimi vent'anni sugli elettroliti e sui materiali elettrodici, hanno consentito lo sviluppo di un immenso mercato di prodotti elettronici portatili, sempre più leggeri e multifunzione, inimmaginabile solo vent'anni fa. Oggi sono praticamente le uniche batterie ricaricabili utilizzate nei dispositivi portatili e stanno anche consentendo l'avvio del mercato dei veicoli elettrici (EV), rendendo così possibile un trasporto sostenibile, che, secondo le previsioni di Bloomberg NEF, nel 2040 coprirà il 55% del mercato mondiale. Per l'avanzamento delle prime LIB fu fondamentale il contributo di J.R. Dahn *et al.* [5] che, agli inizi degli anni Novanta, dimostrarono come la co-intercalazione del PC che portava alla esfoliazione degli elettrodi di grafite venisse significativamente ridotta dall'aggiunta di etilencarbonato (EC), in quanto quest'ultimo si decomponeva formando un buon SEI (*solid electrolyte interface*) sulla grafite che preveniva la co-intercalazione del PC. Successivamente gli elettroliti a base di EC-dimetilcarbonato (DMC) e LiPF_6 diventarono lo standard per le LIB [6]. La scarsa abbondanza naturale del cobalto, il costo elevato e la tossicità indirizzarono la ricerca su materiali alternativi alla cobaltite e la ricerca fu inizialmente focalizzata sullo spinello LiMn_2O_4 . Così comparvero sul mercato le prime batterie grafite/ LiMn_2O_4 operanti a 4 V prodotte dalla Samsung e dalla NEC. Nel 1997 John B. Goodenough *et al.* suggerirono come materiale catodico sostitutivo della cobaltite una fosfo-olivina, il litio ferro fosfato (LiFePO_4), per il basso costo e la compatibilità ambientale [7]. Questo materiale aveva però intrinsecamente una bassa conducibilità elettronica che ne limitava fortemente la capacità di scarica, pertanto furono necessari numerosi sforzi per ottenere un materiale ricoperto da un sottile stra-

to di carbone che fosse in grado di fornire la capacità teorica di 170 mAh g^{-1} anche ad elevate velocità di scarica [8]. Il LiFePO_4 , nonostante l'elevata capacità specifica, per il basso potenziale di inserzione-deinserzione di $3,4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ non riesce ad assicurare un'elevata energia alle batterie. Le LIB con LiFePO_4 sono però le batterie più sicure, in quanto operano all'interno della finestra di stabilità dell'elettrolita, ed il LiFePO_4 è uno dei materiali catodici più utilizzati; annualmente sono prodotte alcune migliaia di tonnellate di questo materiale. Il LiFePO_4 è utilizzato anche nelle batterie al litio polimeriche per la propulsione delle Blue Car (Bolloré) e nel mercato dell'accumulo stazionario per applicazioni domestiche. A partire dal 2000, anno in cui M. Thackeray *et al.* [9] hanno brevettato vari materiali a base di litio nichel manganese cobalto ossido con diverse stechiometrie $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), nei quali il cobalto è ancora presente, anche se in quantità ridotta rispetto alla cobaltite, una grande attività di ricerca si è focalizzata su questi materiali che, per le elevate capacità specifiche e per gli elevati voltaggi operativi, sono oggi i materiali catodici che consentono di ottenere le LIB a più alta energia specifica e quindi di grande interesse per l'emergente mercato dei veicoli elettrici (EV). Ad oggi la Tesla è l'unico produttore di EV che utilizza LIB a NMC con basso contenuto di cobalto. Un altro materiale catodico di grande interesse at-

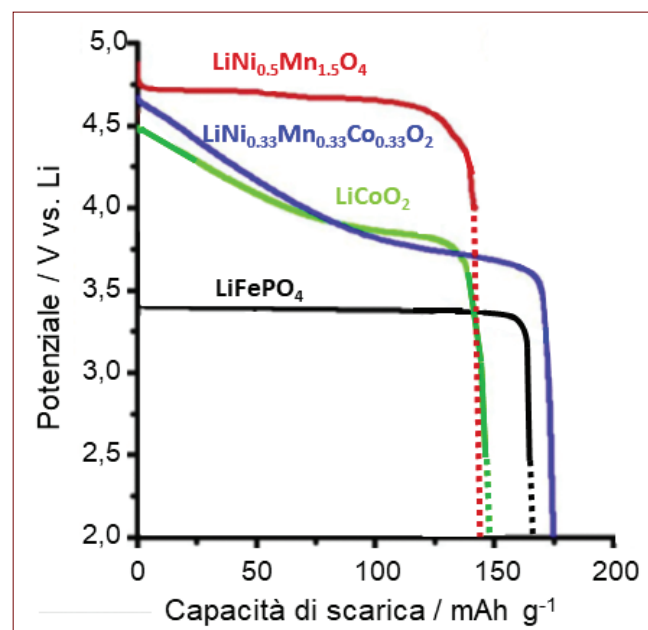


Fig. 1 - Profili di scarica vs. Li di vari materiali catodici per LIB

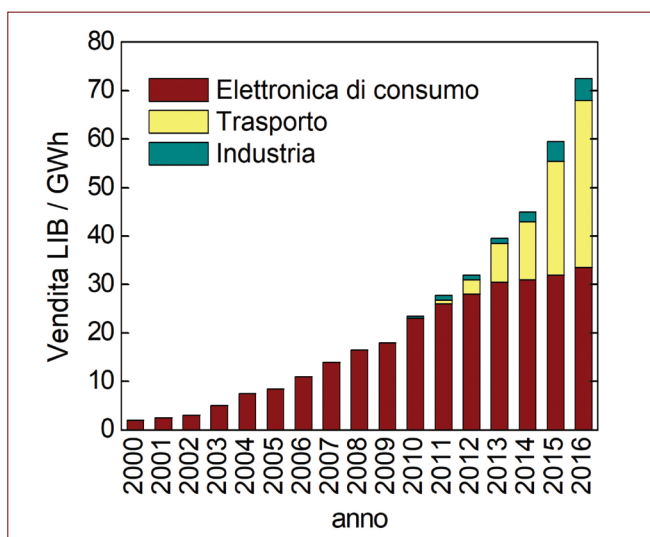


Fig. 2 - Andamento delle vendite delle LIB dal 2000 al 2016

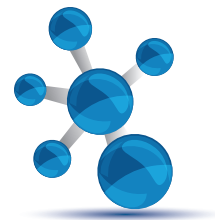
tualmente allo studio è $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) [10] i cui punti di forza sono di non contenere cobalto e di avere un potenziale di lavoro di circa 4,8 V; quest'ultimo, tuttavia, è anche il suo punto debole, in quanto non vi sono ancora elettroliti stabili a potenziali così elevati. Le Fig. 1 e 2 mostrano rispettivamente i profili di scarica di vari materiali catodici e l'andamento delle vendite delle LIB dal 2000 al 2016.

A partire dagli anni Novanta molti studi sono stati anche condotti sui materiali anodici per trovare una alternativa alle grafiti; la ricerca era orientata verso materiali che operassero a potenziali più positivi rispetto alle grafiti per evitare i rischi legati alla deposizione del litio metallico durante le ricariche sempre più veloci richieste a queste batterie, ma che avessero capacità specifiche più elevate per compensare i più bassi voltaggi di cella, così da non penalizzare l'energia specifica delle batterie a favore di una maggiore affidabilità. Rilevanti sono stati gli studi condotti da M. Winter e J.O. Besenhard [11] sulle leghe che il litio forma con alcuni metalli. I processi di inserzione di ioni Li^+ nei metalli avvengono a potenziali più positivi rispetto a quelli della grafite, senza co-intercalazione di solvente, sono reversibili e sono caratterizzati da alte capacità specifiche di accumulo di carica. Lo stagno, ad esempio, può inserire Li^+ fino ad un rapporto atomico $\text{Li}/\text{Sn} = 4,4$, a cui corrisponde una capacità specifica di 790 mAh g^{-1} ; il processo però avviene con una variazione di volume del 300% che è causa di un grande stress meccanico, con conseguente distruzione della struttura del materiale e per-

dità di contatto elettrico. Diverse strategie sono state seguite per limitare questo problema; fra queste, la preparazione di particelle metalliche nanometriche, nell'ipotesi che potessero meglio ammortizzare gli effetti devastanti della variazione di volume, la preparazione di composti nanometrici intermetallici del tipo X-Y, dove solo un metallo fosse attivo nei riguardi di Li^+ e l'altro potesse funzionare come matrice tamponante, e composti con matrici carboniose. Furono ottenuti significativi miglioramenti per la vita degli elettrodi, anche se non risolutivi. A partire dagli studi pionieristici di J. Dahn *et al.* del 1994, una crescente attenzione è stata anche rivolta a materiali anodici a base di silicio per l'elevata capacità specifica teorica gravimetrica ($4,20 \text{ Ah g}^{-1}$) e volumetrica ($9,79 \text{ Ah cm}^{-3}$) per un rapporto atomico $\text{Li}/\text{Si} = 4,4$. Il potenziale di lavoro di circa 0,4 V vs. Li^+/Li è un buon compromesso tra la possibilità di celle ad alto voltaggio e quella di evitare la deposizione del litio metallico. Inoltre, il silicio è abbondante, ha un basso costo ed è compatibile con l'ambiente. Anche per il silicio l'elevata variazione di volume (360%) ne ha però limitato fino ad ora l'utilizzo, ma la grande attività di ricerca degli ultimi anni, seguendo strategie analoghe a quelle adottate per gli anodi a base di stagno (materiali nanometrici e composti con matrici carboniose per attenuare gli stress meccanici), fanno intravedere non lontano l'orizzonte per LIB commerciali con anodi a base di silicio [12].

Per un'esauritiva rassegna sull'attuale tecnologia delle LIB per applicazioni negli EV si rimanda al riferimento [13]. Batterie con energie specifiche più elevate permettono ricariche meno frequenti e questo significa, per gli EV, una maggiore autonomia di percorso in termini chilometrici. D'altra parte dopo l'annuncio della recente innovazione tecnologica "cell-to-pack" (CTP) nel processo produttivo dei pacchi di batterie per EV, da parte di CATL, la maggiore azienda cinese assemblatrice di batterie, il peso e il costo delle batterie dovrebbero diminuire significativamente (un pacco di LIB da 100 kWh che oggi pesa 550 kg e garantisce circa 600 km di autonomia dovrebbe arrivare a pesare meno di 300 kg).

Un rinnovato interesse sta oggi emergendo sulle batterie al litio polimeriche, supportate da nuove strategie per migliorare la forza meccanica e la conduttività ionica degli elettroliti, soprattutto per motivi legati alla sicurezza dei pacchi di batterie per EV [14].



Prospettive

Per quanto riguarda le prospettive future della tecnologia del litio due nuove chimiche di batterie al litio metallico, la litio-zolfo e la litio-ossigeno (o aria), sono allo studio anche se ancora ad un livello di ricerca fondamentale. Lo zolfo è abbondante, poco costoso, ha una elevata capacità specifica teorica ($1,67 \text{ Ah g}^{-1}$) che, abbinata a quella del litio, dà una capacità di cella elevata e, anche se il voltaggio non è elevato (circa 2 V), l'energia specifica teorica è di 2600 Wh kg^{-1} . La chimica della batteria Li-zolfo è però tutt'altro che semplice: lo zolfo è isolante e richiede l'aggiunta di una grande quantità di additivo carbonioso, il processo di scarica avviene con notevoli variazioni del volume elettrodico e si formano polisolfuri solubili che migrano all'anodo e reagiscono con il litio metallico diminuendo sensibilmente le prestazioni di cella. In un futuro ancora più lontano, al litio si potrebbe abbinare l'ossigeno (o l'aria) per raggiungere valori di energia specifica teorica molto elevati (11068 Wh kg^{-1}). Anche questa cella ha ancora seri problemi da risolvere, come la formazione di prodotti isolanti (perossido di litio), la decomposizione dell'elettrolita e le elevate sovratensioni di ricarica, che determinano una bassa efficienza energetica [15].

Premio Nobel per la Chimica 2019

Quanto sopra riportato dovrebbe aver evidenziato le tappe della tecnologia del litio ed il ruolo dirompente di tale tecnologia nello sviluppo di batterie che hanno determinato fondamentali avanzamenti per l'umanità sia dal punto di vista della salute che dello sviluppo tecnologico e dell'ambiente. Queste nuove batterie sono state definite il cuore della rivoluzione industriale in corso e l'attribuzione del premio Nobel per la Chimica 2019 ai tre grandi scienziati John B. Goodenough, Stanley M. Whittingham e A. Yoshino per il loro contributo allo sviluppo della batteria agli ioni di litio, a cui si deve aggiungere il contributo di tanti altri validissimi ricercatori di tutto il mondo [16], è un riconoscimento che suscita grande soddisfazione in tutti coloro che hanno operato in questa tecnologia e quindi anche in noi che vi abbiamo creduto fin dal 1985, lavorando su celle primarie per dispositivi impiantabili, batterie polimeriche al litio metallico e batterie litio-ione, per arrivare alle nuove chimiche delle Li-zolfo e Li-aria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Arbizzani, S. Fantinelli, M. Mastragostino, *La Chimica e l'Industria*, 2006, **6**, 110.
- [2] M. Armand, *Solid State Ionics*, 1994, **69**, 309.
- [3] M. Borghini, M. Mastragostino, S. Passerini, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 2118.
- [4] H. Zhang, C. Li *et al.*, *Angew. Chem.*, 2020, **132**(2), 542, DOI: **10.1002/ange.201913923**.
- [5] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 2009.
- [6] D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 3071.
- [7] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 1188.
- [8] N. Ravet, S. Besner *et. al.*, Ca2270771A1, 1999.
- [9] M.M. Thackeray, C.S. Johnson *et. al.*, US6677082, 2000.
- [10] N.P.W. Pieczonka, Z. Liu *et. al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15947.
- [11] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 31.
- [12] X. Zuo, J. Zhu *et al.*, *Nano Energy*, 2017, **31**, 113.
- [13] Y. Miao, P. Hynan *et. al.*, *Energies*, 2019, **12**, 1074.
- [14] A. Mauger, M. Armand *et. al.*, *Power Sources*, 2017, **353**, 33.
- [15] P.G. Bruce, S.A. Freunberger *et. al.*, *Nature Materials*, 2012, **11**, 19.
- [16] M.A. Navarra, G.B. Appetecchi *et. al.*, *La Chimica e L'Industria online*, 2019, **101**(6), 9.

The Development of Lithium Batteries from the Eighties until Today

The success of lithium technology began in the early Eighties with primary batteries for implantable devices. Later, the breakthrough of lithium-ion rechargeable batteries (LIB) has allowed incredible developments in portable electronics, as well as the launch of a market for electric vehicles. This paper recalls some of the milestones in the development of LIB, which is the subject of the 2019 Nobel Prize in Chemistry.