



MARIA ASSUNTA NAVARRA^{A,B}, GIOVANNI B. APPETECCHI^C, SERGIO BRUTTI^{A,D},
FAUSTO CROCE^E, PRISCILLA REALE^F, STEFANIA PANERO^A, STEFANO PASSERINI^G

^ADIPARTIMENTO DI CHIMICA, SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

^BDIRETTIVO DEL GRUPPO INTERDIVISIONALE DI CHIMICA PER LE ENERGIE RINNOVABILI "ENERCHEM"

^CENEA, UNITÀ TECNICA SSPT-PROMAS-MATPRO, ROMA

^DDIRETTIVO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA FISICA

^EDIPARTIMENTO DI FARMACIA, UNIVERSITÀ DI CHIETI E PESCARA

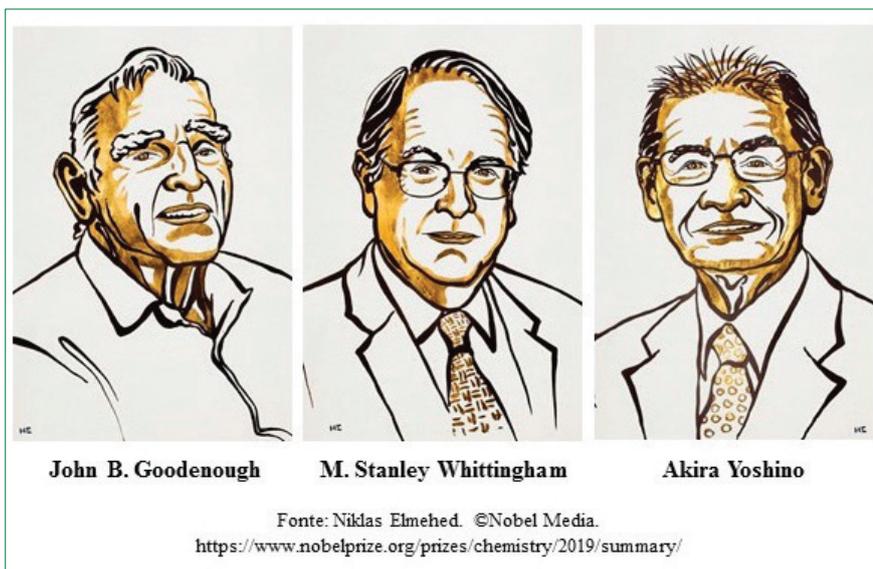
^FENEA, UNITÀ TECNICA FSN-TECFIS-MNF, ROMA

^GHELMHOLTZ INSTITUTE ULM, KARLSRUHE INSTITUTE OF TECHNOLOGY, KARLSRUHE, GERMANIA

*MARIASSUNTA.NAVARRA@UNIROMA1.IT

IL NOBEL 2019 PREMIA LO SVILUPPO DELLE BATTERIE AGLI IONI DI LITIO

Il premio Nobel per la Chimica 2019 è stato assegnato a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akira Yoshino per il loro contributo allo sviluppo della batteria agli ioni di litio. Questa batteria ricaricabile innovativa ha gettato le basi dell'elettronica "wireless", di cui domina da anni il mercato, e sta rendendo possibile l'introduzione in larga scala dell'autotrazione elettrificata e lo stoccaggio efficiente di energia da fonti rinnovabili, verso un mondo privo di combustibili fossili. Nel presente articolo vengono ripercorse le tappe principali dello sviluppo delle batterie litio-ione e il background scientifico, dando luce alle motivazioni che hanno portato all'assegnazione del Premio Nobel per la Chimica a tre eminenti scienziati, così come divulgato dalla stessa Accademia Reale Svedese delle Scienze. Gli autori sottolineano, inoltre, il ruolo di primo piano che l'Italia ha avuto in questo settore, dedicando un paragrafo al contributo del Prof. Bruno Scrosati.



Il litio e gli elettroliti a conduzione di ioni litio

Dopo la metà del 20° secolo, la limitata densità di energia delle batterie esistenti spinse la ricerca verso tecnologie di accumulo e materiali alternativi: tra questi, il litio. Tale metallo, scoperto e nominato da Johan August Arfwedson e Jöns Jakob Berzelius nel 1817 [1, 2], mostrava eccellenti proprietà come materiale attivo elettrodico (Fig. 1). Il litio (numero atomico 3) è il metallo più leggero (densità 0,53 g cm⁻³) e presenta un basso potenziale di riduzione standard (-3,05 V vs SHE), che

lo rende particolarmente adatto per realizzare batterie ad elevata densità di energia e tensione. Tuttavia, il litio è un metallo piuttosto reattivo (ad es., deve essere protetto da acqua e ossigeno) e, pertanto, la sua inibizione risulta fondamentale per l'impiego in una batteria.

Lo sviluppo di opportuni elettroliti non acquosi a conduzione di ioni Li^+ non è stata impresa banale poiché vanno tenuti in debita considerazione fattori quali inerzia, punto di fusione, stabilità redox, solubilità del sale di litio, velocità di trasferimento ioni/elettroni, viscosità, ecc. I primi studi documentati su elettroliti non acquosi risalgono al 1958 [3]. Nell'ambito dei solventi investigati, il propilene carbonato mostrava potenziali proprietà per applicazioni elettrochimiche con metalli alcalini, consentendone l'impiego con alogenuri di litio. Questa scoperta venne gradualmente accolta dalla comunità scientifica e gli alchilcarbonati sono, tuttora, i solventi standard delle soluzioni elettrolitiche per le batterie al litio.

Gli elettrodi ad intercalazione

I presupposti per il reale sviluppo di una batteria al litio nacquero durante la crisi petrolifera degli anni Settanta. Nella convinzione che il litio metallico dovesse servire da anodo, l'attenzione fu rivolta all'identificazione dei materiali catodici. Gli studi riguardo la conduzione ionica nei solidi identificarono opportuni materiali in grado di ospitare (intercalare) reversibilmente ioni litio a elevati potenziali di riduzione e buone cinetiche di trasferimento.

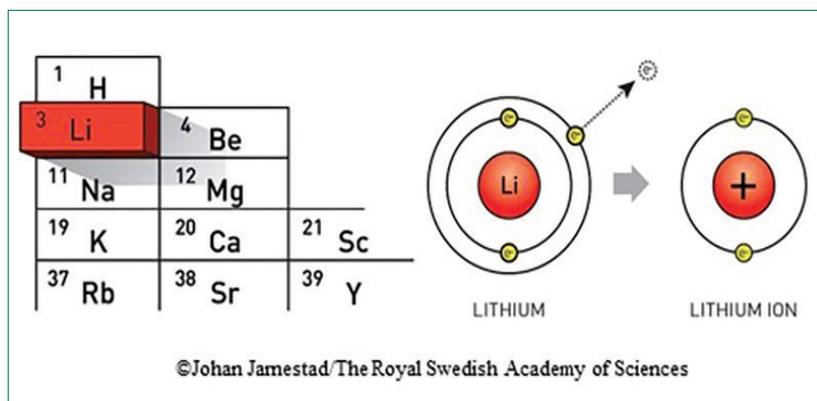


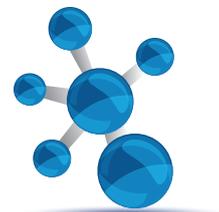
Fig. 1 - Il litio nella tavola periodica degli elementi e la facile formazione del suo ione stabile

L'individuazione dei materiali adatti era compito arduo ed ambizioso, poiché essi devono soddisfare numerosi requisiti per essere integrati in maniera efficiente nelle batterie:

- 1) intercalare lo ione litio in un ampio intervallo stechiometrico senza variazioni apprezzabili della struttura (intercalazione topotattica);
- 2) struttura (a banda elettronica) che consenta una progressiva variazione di energia libera su tutto l'intervallo stechiometrico;
- 3) rapida diffusione dello ione Li^+ all'interno della struttura;
- 4) reversibilità del processo di intercalazione;
- 5) buona conduttività elettronica;
- 6) insolubilità nell'elettrolita;
- 7) assenza di co-intercalazione di altri componenti dell'elettrolita (solvente);
- 8) operare in maniera efficiente alla temperatura ambiente.

Particolare interesse riscosse la famiglia dei calcogenuri metallici (MX_2), grazie alla loro struttura a strati sovrapposti che presenta potenziali siti di legame per il litio. Nel 1965 Walter Rüdorff dimostrò che il disolfuro di titanio (TiS_2) è in grado di intercalare ioni litio [4]. Whittingham fu il primo ad esplorare l'intercalazione elettrochimica in tali materiali [5] e a proporre, nel 1973, l'impiego come elettrodi in batteria (Exxon Research and Engineering Company) [6]. Un primo prototipo di batteria fu realizzato nel 1976 [7], ed era costituito da litio metallico (anodo), TiS_2 (catodo) e una miscela LiPF_6 -propilene carbonato come elettrolita,

avente una tensione a circuito aperto pari a 2,5 V. Tuttavia, la reattività del litio metallico comportava crescita di dendriti dovuta alla deposizione di Li^0 sulla superficie dell'anodo durante la fase di carica della batteria. I dendriti causano un decremento dell'efficienza coulombica, possono penetrare attraverso l'elettrolita separatore, raggiungere l'elettrodo opposto e causare corto circuito elettrico con potenziale rischio di incendio/esplosione. Tale problematica, tuttora non risolta, ha frenato lo sviluppo commerciale



delle batterie litio-metallico e ha spinto l'attenzione della comunità scientifica verso soluzioni alternative.

Una configurazione dimostratasi molto promettente (in un crescendo di popolarità) fu quella denominata "rocking-chair" ("sedia a dondolo", oggi "litio-ione") in cui entrambi gli elettrodi possono ospitare ioni Li^+ [8]. La possibilità di intercalare ioni litio in materiali carboniosi, come la grafite [9], era già nota e questa peculiarità sembrava piuttosto attraente. In particolare, la grafite può ospitare fino a 1 ione Li^+ ogni 6 atomi di carbonio. Nonostante valori di tensione operativa e capacità inferiori rispetto a quelle ottenute con litio metallico, la configurazione risultante dall'uso della grafite risulta notevolmente più sicura. Tuttavia, la contemporanea co-intercalazione di componenti elettrolitici (in particolare, le molecole di solvente che coordinano gli ioni Li^+) genera fenomeni indesiderati, quali esfoliazione, che comportano degradazione irreversibile dell'elettrodo di grafite. Le problematiche legate all'intercalazione del litio nella grafite spinsero la ricerca verso altre famiglie di materiali anodici carboniosi. Nel 1985 un gruppo guidato da Akira Yoshino, presso la Asahi Kasei Corporation (Giappone), dimostrò che alcune tipologie di coke di petrolio, dotate di specifici gradi di cristallinità, erano stabili nelle condizioni richieste per il processo di inserzione di Li^+ [10].

Le regioni amorfe, presenti nel materiale, avevano la funzione di proteggere i domini cristallini dall'esfoliazione, consentendo agli ioni litio di essere intercalati in modo efficiente e reversibile per numerosi cicli di carica-scarica. Il coke di petrolio esibiva un potenziale sufficientemente basso ($\sim 0,5$ V rispetto a Li^+/Li^0), combinato alla possibilità di ospitare una notevole quantità di ioni litio.

Nel frattempo furono studiati materiali catodici innovativi in cui il processo di intercalazione potesse avvenire a tensioni operative più elevate. Nel 1979-1980 John B. Goodenough e i suoi colleghi dell'Università di Oxford proposero Li_xCoO_2 come materiale catodico per le batterie al litio [11]. La struttura era analoga a quella di Li_xTiS_2 , ma presentava siti liberi di van der Waals tra gli strati di biossido di cobalto (CoO_2), in cui gli ioni di litio potevano essere ospitati con un'accettabile espansione del reticolo. Il materiale Li_xCoO_2 esibiva una tensione operativa pari a ~ 4 V (rispetto a Li^+/Li^0) e un coefficiente di diffusione per lo ione Li^+ di circa $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Nel 1991 si pervenne alla prima batteria litio-ione commerciale, realizzata dalla Sony [12]. Quest'ultima (Fig. 2) era costituita da coke di petrolio (anodo), Li_xCoO_2 (catodo) e una soluzione elettrolitica formata da propilene carbonato (solvente) e LiPF_6 (sale). La tensione nella fase di carica arrivava sino a 4,1 V mentre i valori di densità di energia erano pari a $\sim 80 \text{ Wh kg}^{-1}$ (gravimetrica) e $\sim 200 \text{ Wh L}^{-1}$ (volumetrica). Rispetto alle altre batterie disponibili sul mercato, quella litio-ione divenne rapidamente molto competitiva e aprì la strada all'imminente rivoluzione riguardo la mobilità.

Fu poi dimostrato che la grafite poteva essere effettivamente utilizzata in combinazione con una opportuna formulazione elettrolitica [13] contenente etilene carbonato, in qualità di co-solvente (finora ignorato a causa del suo punto di fusione pari a 40°C) che, durante il 1° ciclo di carica-scarica della batteria, permetteva la formazione di uno strato passivante (SEI)

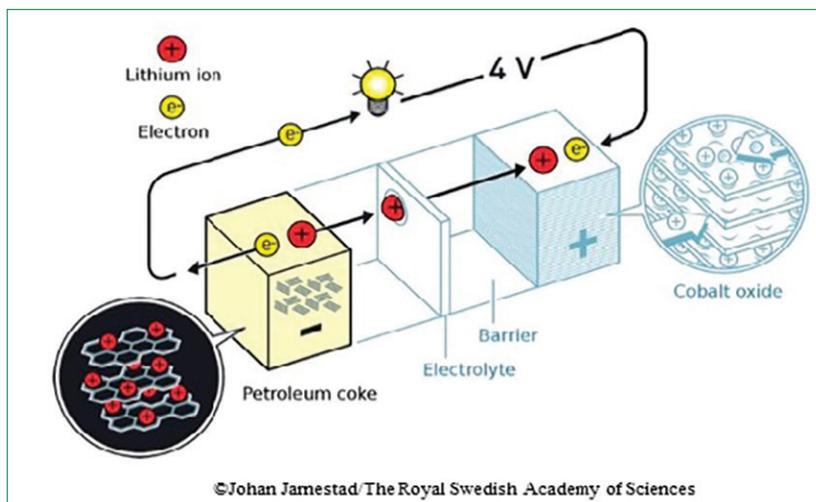


Fig. 2 - Configurazione della prima batteria commercializzata a trasferimento di ioni litio

[14] sulla superficie dell'elettrodo di grafite, proteggendo il materiale carbonioso dall'esfoliazione (impedendo, cioè, la co-intercalazione del solvente). Questa innovazione fu rapidamente adottata dalla comunità scientifica e permise lo sviluppo di una nuova generazione di batterie litio-ione. L'impiego della grafite come materiale anodico permise di incrementare la tensione e la densità di energia volumetrica della batteria sino a 4,2 V e ~ 400 Wh L⁻¹, rispettivamente. Questa configurazione di batteria è attualmente la più diffusa sul mercato.

Il contributo pionieristico dell'Italia

Negli anni Settanta, quando prendeva piede la ricerca sulle batterie litio-ione, iniziò a distinguersi il contributo nel settore di Bruno Scrosati del Dipartimento di Chimica dell'Università La Sapienza di Roma. Risale al 19 dicembre 1979 l'invio dell'articolo alla rivista *Journal of the Electrochemical Society* (Fig. 3), in cui si presentava una cella con due elettrodi ad intercalazione a differente attività di litio (i.e. Li_xWO₂/Li_yTiS₂) [15]. Scrosati dimostrò, di fatto, che l'anodo di litio metallico poteva essere sostituito da un composto ad inserzione, realizzando la prima cella denominata "rocking-chair" e rendendo pratica l'intuizione di Michel Armand sulla possibilità di intercalare ioni litio nei due elettrodi di una batteria [8]. I due scienziati

resero quindi possibile la visione di una batteria ricaricabile basata sul trasferimento di ioni litio. Si deve sempre a Scrosati l'istituzione nel 1982 del più importante convegno tematico sulle batterie al litio, l'International Meeting on Lithium Batteries (IMLB) (Fig. 3), che oggi conta all'attivo 19 edizioni di grande successo.

Da allora, Scrosati ha continuato a proporre e ottimizzare materiali elettrodici ed elettrolitici. I suoi studi sugli elettroliti polimerici culminarono nel 1997 con il brevetto americano "A thin-film lithium polymer battery" [16]. Il successivo lavoro sugli elettroliti polimerici, pubblicato su *Nature* nel 1998 [17], conta oggi più di 2000 citazioni. A 10 anni dal suo pensionamento, Scrosati è ancora tra i chimici più citati al mondo, con 553 lavori censiti nella banca dati Scopus e H-index 90.

Conclusioni e prospettive

Le scoperte di Whittingham, Goodenough, Yoshino e di altri scienziati, come Armand e Scrosati, che negli anni si sono distinti per i loro studi sulle batterie, hanno avuto un impatto elevatissimo sulla nostra vita.

Rispetto alla batteria degli anni Novanta, c'è ampio spazio per l'individuazione di materiali costituenti alternativi, sia elettrodici che elettrolitici, con prestazioni superiori e minore impatto am-

A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes

M. Lazzari

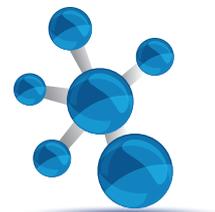
Centro Studio Processi Elettrodici del C.N.R., Polytechnic of Milan, Milan, Italy

and B. Scrosati*

Istituto di Chimica Fisica, University of Rome, Rome, Italy



Fig. 3 - Frontespizio dell'articolo pubblicato in *Journal of the Electrochemical Society* nel 1980 [15] (sinistra); immagine fotografica di Bruno Scrosati che inaugura la prima edizione del convegno IMLB (International Meeting on Lithium Batteries) nell'aprile 1982 a Roma



bientale. Tra questi, i catodi con strutture spinello $L_{1-x}Mn_2O_4$ ed olivine Li_xFePO_4 , o gli anodi a base di leghe metalliche. Un notevole guadagno energetico si ottiene dall'uso di zolfo come materiale catodico, una tecnologia sempre più promettente e realistica. La sostituzione degli elettroliti organici (volatili e infiammabili) con materiali conduttori ionici più stabili (elettroliti solidi inorganici e/o polimerici, liquidi ionici) incrementerebbe la sicurezza del dispositivo.

Come qualunque innovazione tecnologica, la produzione di batterie litio-ione ha un impatto sull'ambiente, ma comporta anche enormi vantaggi. La batteria litio-ione è stata una parte fondamentale della rivoluzione dell'elettronica mobile e sta consentendo la transizione dai veicoli a combustibili fossili al trasporto elettrico. È ben noto, inoltre, che l'affermazione definitiva delle fonti rinnovabili dipenderà dalla possibilità di disporre di efficienti sistemi per l'accumulo dell'energia. Dobbiamo quindi ancora assistere alle conseguenze più importanti di questo sviluppo e aspettarci ulteriori avanzamenti nella tecnologia delle batterie. Le scoperte future porteranno senza dubbio a miglioramenti nelle nostre vite, non solo per la nostra convenienza, ma anche per gli ambienti globali e locali e, in definitiva, per la sostenibilità di tutto il nostro pianeta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.A. Arfwedson, *J. Chem. Phys.*, 1818, **22**, 93.
- [2] J.J. Berzelius, *J. Chem. Phys.*, 1817, **21**, 44.
- [3] W.S. Harris, "Electrochemical Studies in Cyclic Esters", PhD thesis, University of California, Berkeley, 1958.
- [4] W. Rüdorff, *Chimia*, 1965, **19**, 489.
- [5] M.S. Whittingham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 328.
- [6] M.S. Whittingham, Batterie à Base de Chalcogénures, Belgian patent n. 819672, 1975.
- [7] M.S. Whittingham, *Science*, 1976, **192**(4244), 1126.
- [8] M.B. Armand, Intercalation Electrodes, in *Materials for Advanced Batteries*, NATO Conf. Ser. (VI Mater. Sci.), D.W. Murphy *et al.* (Eds.), Springer, Boston, MA, 1980, **2**, 145.
- [9] M. Armand, P. Touzain, *Mater. Sci. Eng.*, 1977, **31**, 319.
- [10] A. Yoshino, K. Sanekika, T. Nakajima, *Chem. Rec.*, 2001, **1**, 406.
- [11] K. Mizushima, P.C. Jones *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 1980, **15**(6), 783.
- [12] Y. Nishi, *Chem. Rec.*, 2001, **1**, 406.
- [13] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(7), 2009.
- [14] E. Peled, *Model. J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126**(12), 2047.
- [15] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**(3), 773.
- [16] B. Scrosati, R. Marsh, L.G. Scanlon Jr., Thin film lithium polymer battery, United States of America, Air Force, Pat.n. 5,645,960, 07/08/97, CI, 429-219, 000, 1997.
- [17] F. Croce, G.B. Appetecchi *et al.*, *Nature*, 1998, **394**, 456.

The 2019 Nobel Prize Honors the Development of Lithium Ion Batteries

The Nobel Prize in Chemistry 2019 was awarded to John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham and Akira Yoshino for their contributions to the development of the lithium-ion battery. This rechargeable battery laid the foundation of wireless electronics such as mobile phones and laptops. It also makes a fossil fuel-free world possible, as it is used for everything from powering electric cars to storing energy from renewable sources. In this paper, the scientific background and main steps towards the development of the lithium-ion battery are reported. The motivations for the Nobel Prize assignment to three distinguished researchers are highlighted, as explained by the Royal Swedish Academy of Sciences. Also, the authors underline the fundamental role of Italy in the international scenario, through the pioneering contribution of Prof. Bruno Scrosati.