



MATTIA BARTOLI^a, NICOLA COMISSO^b, CHIARA FERRARA^c,
CLAUDIO GERBALDI^a, GIUSEPPINA MELIGRANA^a, MARCO MUSIANI^b, PIERCARLO MUSTARELLI^c,
ENRICO NEGRO^d, GIOELE PAGOT^d, BEATRIX PETROVIČOVÀ^e, ELIANA QUARTARONE^f,
RICCARDO RUFFO^c, SAVERIA SANTANGELO^e, PAOLO SGARBOSSA^d, CRISTINA TEALDI^f,
LOURDES VAZQUEZ-GOMEZ^b, KETI VEZZU^d, VITO DI NOTO^d

^aGruppo di Materiali Applicati ed Electrochimica (GAME Lab), Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT), Politecnico di Torino

^bIstituto di Chimica della Materia Condensata e di Tecnologie per l'Energia (ICMATE) del Consiglio Nazionale delle ricerche (CNR), Padova

^cDipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca

^dSezione di Chimica per le Tecnologie (ChemTech), Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Padova

^eDipartimento di Ingegneria Civile, dell'Energia, dell'Ambiente e dei Materiali (DICEAM), Università "Mediterranea" di Reggio Calabria

^fDipartimento di Chimica, Università degli Studi di Pavia
vito.dinoto@unipd.it

CHE COSA C'È AL DI LÀ DELLE BATTERIE AL LITIO IONE?

Le batterie di nuova generazione, necessarie a sostenere la transizione energetica, richiedono progressi che possono essere conseguiti solo ripensando in maniera radicale la chimica dei materiali funzionali utilizzati. La ricerca mira a ridurre l'uso di materie prime strategiche (Li, Co), ricorrendo invece ad elementi abbondanti, quali Na, Mg, Al, nel rispetto dei principi dell'economia circolare.

L'economia energetica globale sta andando incontro ad una radicale transizione verso la produzione di elettricità a partire da fonti rinnovabili, che sono intermittenti e danno luogo a notevoli sfasamenti, sia spaziali sia temporali, tra la disponibilità di energia ed il suo utilizzo. Il settore dei trasporti sta subendo un massiccio processo di elettrificazione atto a ridurre sia le emissioni di gas-serra sia la dipendenza dai combustibili fossili, quali il petrolio. Le tecnologie di conversione e stoccaggio elettrochimico di energia, con particolare riferimento alle batterie, giocano un ruolo-chiave al fine di sostenere tali radicali mutamenti. Infatti, le batterie agli ioni di litio (LIB) sono i sistemi preferiti per garantire l'accumulo di grandi quantità di energia con alta efficienza ed

una facile trasportabilità [1]. Sebbene siano stati intrapresi molti studi per aumentare l'accumulo di energia delle LIB, i livelli finora raggiunti non sono ancora adeguati a soddisfare le necessità di molti dispositivi sia in termini di efficienza economica sia di sicurezza. L'Unione Europea e gli altri governi hanno a tutt'oggi delineato le direzioni di ricerca

Cell Generation	Cell Chemistry	
Generation 5	Li/O ₂ (lithium-air)	future
Generation 4	All-solid-state with lithium anode Conversion materials (primarily lithium-sulfur)	
Generation 3b	Cathode: HE-NMC, HVS (high-voltage spinel) Anode: silicon/carbon	2025
Generation 3a	Cathode: NMC622 to NMC811 Anode: carbon (graphite) + silicon component (5-10%)	
Generation 2b	Cathode: NMC532 to NMC622 Anode: carbon	current
Generation 2a	Cathode: NMC111 Anode: carbon	
Generation 1	Cathode: LFP, NCA Anode: carbon	

Fig. 1 - Prestazioni elettrochimiche attese per batterie a base di chimiche post-litio [2]

da intraprendere e gli obiettivi da raggiungere nel prossimo futuro (Fig. 1) [2].

Le strade da percorrere sono sostanzialmente due:

- i) migliorare le prestazioni di batterie basate sul litio;
- ii) sviluppare batterie fondate su chimiche completamente innovative ricorrendo ad elementi diversi dal litio e che siano poco costosi e molto abbondanti nella crosta terrestre.

Nel primo caso, l'obiettivo da raggiungere è lo sviluppo di sistemi che utilizzino litio metallico all'anodo e catodi altamente performanti senza metalli tossici e rari come il cobalto. Inoltre, i moderni elettroliti liquidi dovranno essere sostituiti da nuovi materiali di stato solido, non infiammabili. Nel secondo percorso, gli elementi più adatti a sostituire il litio sono il sodio, il magnesio, il potassio, il calcio, l'alluminio ed altri.

Per lo sviluppo delle batterie del futuro bisogna anche considerare altri aspetti che sono di cruciale importanza, tra cui gli studi su:

- i) nuovi metodi di caratterizzazione delle batterie, soprattutto "in operando", per monitorare il loro stato di salute e prolungare la vita dei dispositivi;
- ii) nuove architetture elettrodiche, per sfruttare al massimo le potenzialità di ciascun materiale elettroattivo;
- iii) il riciclo di batterie esauste, per recuperare gli elementi strategici ivi contenuti (ad esempio litio e cobalto).

Il presente contributo, realizzato da alcuni laboratori di ricerca nazionali di consolidata esperienza nel settore delle batterie e che oggi sono coinvolti in un Progetto Nazionale congiunto di Ricerca dal titolo "Towards sustainable, high-performing, all-solid-state sodium-ion batteries - TRUST", si prefigge di dare una breve panoramica dello stato dell'arte nel settore e dello sviluppo delle batterie del futuro.

La transizione da litio-ione a litio metallico con catodi ad alto voltaggio ed elettrolita solido

Ricaricabili e leggere, le batterie agli ioni di litio in commercio a partire dagli inizi degli anni Novanta hanno rivoluzionato il nostro modo di conservare

l'energia ed utilizzarla al bisogno, di comunicare, muoversi e lavorare. Una prima area di ricerca punta a ottimizzare le prestazioni delle batterie a base di litio [3]. Miglioramenti significativi sono possibili solo con lo sviluppo di materiali avanzati che consentano di superare le limitazioni presenti nelle celle attualmente impiegate [4]. Nello specifico, l'attenzione oggi è focalizzata al miglioramento delle proprietà di [5]:

- anodi a base di compositi di grafite-silicio o, in prospettiva, di litio metallico;
- catodi compositi ad alta capacità specifica ed alta tensione di lavoro;
- nuovi elettroliti solidi, sicuri, ad elevata conducibilità ionica e numero di trasporto, resistenti all'ossidazione;
- membrane polimeriche composite con ceramiche avanzate e strati protettivi interfacciali su entrambi gli elettrodi;
- metodi di fabbricazione di elettrodi e celle che massimizzino l'utilizzo dei materiali attivi (densità di energia) senza compromettere la densità di potenza.

L'anodo di litio metallico

Un importante traguardo è rappresentato dal "ritorno" alle batterie litio-metallo che permetterebbe di duplicare le prestazioni delle attuali celle in commercio da 600 a 1200 Wh L⁻¹ [6]. L'anodo in litio metallico gioca un ruolo importante nell'immagazzinamento di una densità di energia fino a dieci volte maggiore rispetto ai classici elettrodi in grafite. Purtroppo le batterie ricaricabili a litio metallico formano durante il funzionamento dei filamenti chiamati "dendriti", che degradano le prestazioni

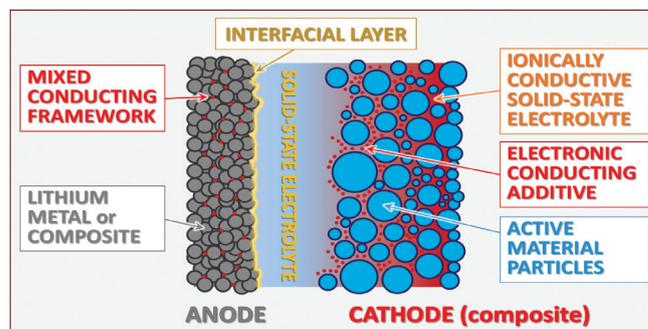
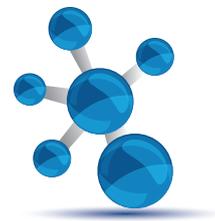


Fig. 2 - Caratteristiche e componenti principali di una batteria a litio metallico di stato solido [6]



del dispositivo. Crescendo dall'anodo al catodo, le dendriti perforano il separatore e cortocircuitano la batteria, causando così il suo auto-incendio.

Gli elettroliti di stato solido

Lo sviluppo di elettroliti solidi risulta di cruciale importanza per poter sfruttare senza rischi tutte le potenzialità di anodi realizzati con litio metallico (Fig. 2) [7-10]. Gli elettroliti solidi si distinguono in tre categorie:

- 1) elettroliti polimerici;
- 2) elettroliti inorganici;
- 3) elettroliti ibridi inorganico-organici [1].

Gli elettroliti polimerici solidi (SPE) sono oggetto di intensi studi, in quanto consentono di ottenere batterie ad alta densità di energia e più sicure [1, 11]. Gli SPE offrono anche il vantaggio di essere economici, agevoli da processare e da integrare nelle batterie [12]. Gli elettroliti solidi ibridi inorganico-organici sono un'interessante alternativa agli SPE, consentendo di sfruttare i vantaggi di entrambe le tecnologie:

- 1) un eccellente trasporto degli ioni ed una facile lavorazione dei materiali (tipica dei polimeri), con conseguente notevole aumento della densità di potenza e riduzione dei costi;
- 2) una maggiore sicurezza grazie alla loro elevata stabilità termica e non infiammabilità (tipiche dei solidi inorganici) [13-16]. Tali sistemi si stanno migliorando anche (i) modificando la concentrazione di sale ed il contenuto di fluoro nell'elettrolita liquido e/o (ii) utilizzando additivi per garantire una più omogenea deposizione del litio metallico. Studi recenti dimostrano che la formazione delle dendriti può essere prevenuta ricoprendo artificialmente la superficie dell'elettrodo di litio con un SEI ("solid-electrolyte interphase") a base polimerica, ceramica o ibrida polimerico-ceramica [7]. Il risultato è la stabilizzazione della superficie del metallo, garantendo ai dispositivi ottenuti una migliore durata ed efficienza.

I catodi ad alta energia

Per quanto concerne l'elettrodo positivo, le LIB utilizzano attualmente ossidi di metalli di transizione (LiM_xO_y , $M = \text{Co}, \text{Ni}$ o Mn) o fosfati (ad esempio,

LiFePO_4). Il catodo è il componente più costoso e pesante di una batteria al litio. Pertanto, le attività di ricerca in questo ambito sono focalizzate all'aumentare la densità di energia e la vita operativa dei catodi. All'anodo a base di litio metallico occorre quindi affiancare un materiale catodico in grado di sfruttare reazioni redox non convenzionali, che coinvolgano, ad esempio, ossidi di metalli di transizione capaci di accomodare più di uno ione Li^+ per unità formula, oppure che garantiscano tensioni operative che si avvicinino ai 5 V pur mantenendo una eccellente stabilità elettrochimica [17-19]. In generale, per raggiungere la densità di energia richiesta per i veicoli elettrici (minimo 350 Wh kg^{-1} con un'autonomia di guida di circa 500 km per singola carica), il contenuto di nichel nei catodi ad alto voltaggio deve avvicinarsi a 0,9 atomi per unità formula (vedasi NCA, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$, o NMC a ridottissimo contenuto di cobalto, ad esempio $\text{Li}[\text{Ni}_{0,90}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}]\text{O}_2$, che garantisce oltre 220 mAh g^{-1}).

Le batterie Li-S e Li-O₂

Le nuove combinazioni litio-aria o litio-zolfo [20], che utilizzano due tra gli elementi più abbondanti e a basso costo presenti sul nostro pianeta come catodi da accoppiare all'anodo di litio metallico ed a un elettrolita a base polimerica, presentano elevate densità di energia e durata e sono inoltre più sicure delle batterie LIB convenzionali [21]. Tuttavia, i catodi a base di zolfo presentano sia una notevole espansione volumetrica sia processi di dissoluzione di polisolfuri nell'elettrolita che sono responsabili della progressiva e inevitabile degradazione del materiale catodico, compromettendo così l'efficienza e la densità di energia della batteria. Le prospettive di ottimizzazione di tali sistemi potrebbero portare all'immissione sul mercato di questa tecnologia entro 10 anni. Le batterie litio-aria promettono addirittura una densità di energia ~10 volte maggiore rispetto a quella delle attuali LIB, ma necessitano ancora di molti anni di ricerca.

Le chimiche post-litio

Le motivazioni che spingono la ricerca sulle batterie verso chimiche diverse da quella del litio [22]

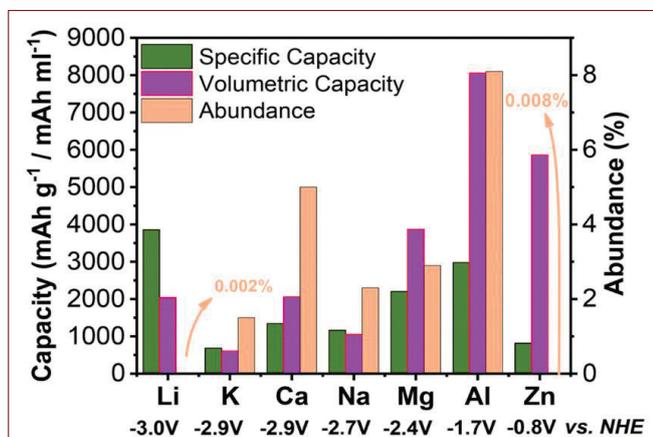


Fig. 3 - Prestazioni elettrochimiche e abbondanza naturale di possibili chimiche post-litio [25]

riguardano soprattutto la disponibilità delle materie prime, il loro costo e la loro distribuzione sulla crosta terrestre, oltre ovviamente a considerazioni legate alle prestazioni dei dispositivi (Fig. 3). Infatti, la crescente penetrazione dei sistemi di accumulo elettrochimico nell'autotrazione e la loro possibile integrazione in "smart grid" hanno sollevato preoccupazioni riguardo la disponibilità delle materie prime di cui sono costituiti, soprattutto per quanto concerne il litio ed il cobalto [23, 24]. La strategia che la ricerca persegue è, quindi, quella di sviluppare diverse tipologie di dispositivi di accumulo tenendo conto dell'applicazione a cui sono dirette e del miglior sfruttamento delle materie prime.

Il Sistema Sodio

Il sodio è l'elemento più simile al litio per le sue caratteristiche chimico-fisiche, tanto che negli anni Settanta del secolo scorso i primi studi sulle batterie al sodio furono effettuati in contemporanea a quelli riguardanti le batterie al litio. Tuttavia, la commercializzazione nel 1991 della prima batteria a ioni litio fece convogliare buona parte delle ricerche su questi ultimi dispositivi e relegò la tecnologia del sodio ad un ruolo subordinato, fino a verso la fine degli anni 2000 [26, 27].

La configurazione di cella più utilizzata è quella al sodio-ione (NIB) in elettrolita organico (Fig. 4). I problemi evidenziati nei sistemi al litio sono ancor più rilevanti nelle batterie al sodio metallico per la sua maggiore reattività. Una NIB offre una serie di vantaggi rispetto alle LIB: 1) si può utiliz-

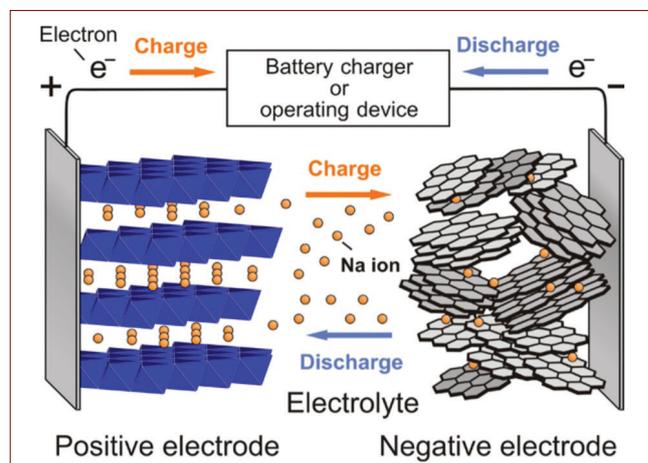


Fig. 4 - Schema di funzionamento di una NIB [26]

zare Al come collettore di corrente a entrambi gli elettrodi evitando l'uso di rame, molto costoso; e 2) gli ossidi lamellari dei metalli di transizione, che si usano al catodo, non contengono cobalto. L'aspetto più critico nello sviluppo delle NIB è l'individuazione di un "buon" elettrodo negativo. Infatti la grafite, il materiale anodico più utilizzato con il litio, non è utilizzabile in quanto subisce reazioni irreversibili di esfoliazione. Oltre a questi problemi, gli ossidi dei metalli di transizione utilizzati al catodo presentano potenziali catodici più bassi di circa 1 V rispetto ai corrispettivi in LIB.

In definitiva, la batteria ricaricabile a ioni sodio appare come un'alternativa più sostenibile e più economica rispetto alle LIB. Tuttavia, la NIB presenta prestazioni inferiori per cui potrebbe trovare un'applicazione se gli approvvigionamenti di litio dovessero subire criticità geo-politiche o in applicazioni dove la densità di energia è meno importante rispetto ad altri fattori.

Il Sistema Magnesio

Il magnesio è una valida alternativa al litio grazie alla sua elevata capacità specifica e volumetrica e abbondanza nella crosta terrestre [28, 29]. Tuttavia, rispetto alle LIB, i dispositivi al magnesio non hanno ancora raggiunto una piena maturità. I maggiori problemi che limitano la commercializzazione delle batterie al Mg sono lo sviluppo di elettroliti stabili ed efficienti e di materiali catodici in grado di ospitare e ridistribuire l'elevata densità di carica degli ioni Mg²⁺ [30]. Diversamente da quanto

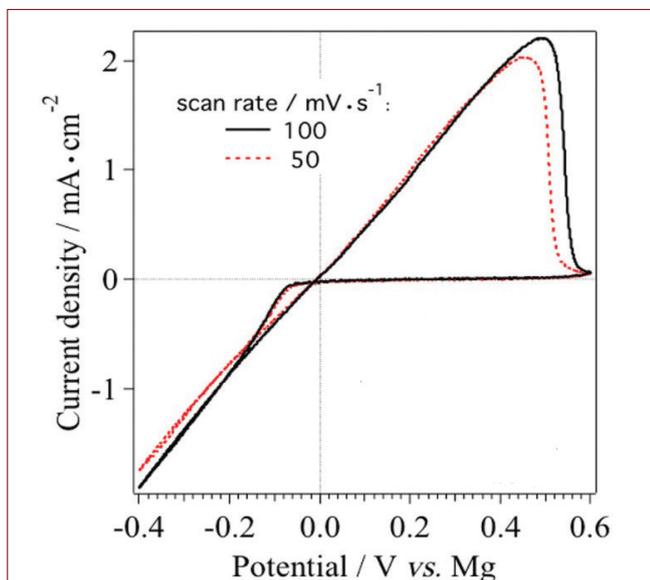


Fig. 5 - Deposito e dissoluzione di magnesio ottenuti mediante voltammetria ciclica usando un elettrolita a base di un liquido ionico (EMImAlI₄) e δ -MgI₂ [43]

avviene per il sodio ed il litio, sembra essere possibile l'utilizzo del magnesio metallico all'anodo. La nascita dell'idea di batteria al magnesio risale agli anni Novanta quando, in parallelo, Gregory *et al.* [31] e Di Noto *et al.* [32-35] hanno pubblicato i loro risultati riguardanti, rispettivamente, un elettrolita liquido in solvente organico ed un elettrolita polimerico ad elevata conducibilità. La chiave delle elevate prestazioni di quest'ultimo va fatta risalire alle particolari caratteristiche del δ -MgCl₂,

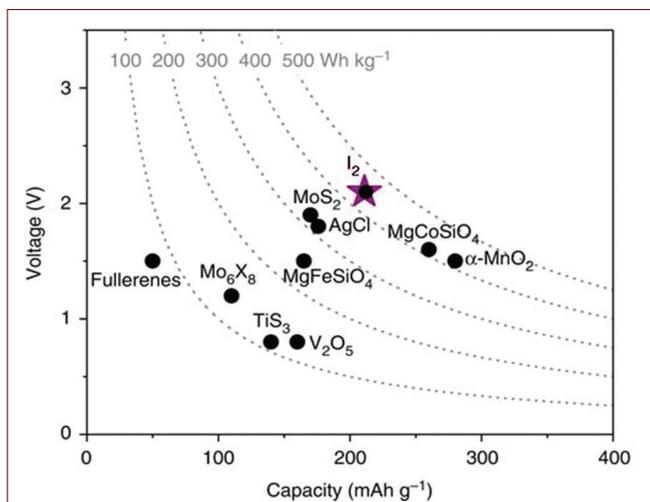


Fig. 6 - Capacità, potenziale di lavoro ed energia specifica di vari materiali catodici per applicazioni in batterie al magnesio [47]

il composto di magnesio utilizzato per fornire al sistema le cariche mobili [32, 36, 37]. Negli anni 2000, seguendo la strada tracciata da Gregory, sia Muldoon *et al.* che Aurbach *et al.* e Doe *et al.* hanno sviluppato complessi di magnesio solubili in solventi eterei per ottenere degli elettroliti [38-41]. Più recentemente sono stati proposti elettroliti a base di liquidi ionici (IL) comprendenti δ -MgX₂ (con X = Cl, I) [42-44] in modo da migliorare le prestazioni e la sicurezza delle batterie. Tali elettroliti non presentano le elevate volatilità e infiammabilità tipiche degli elettroliti descritti in precedenza (Fig. 5) e per la prima volta hanno permesso di ottenere una batteria ricaricabile a base di liquido ionico ibrido puro [42].

I catodi per batterie secondarie al magnesio (Fig. 6), a seconda del tipo di reazione che si verifica durante i processi di carica e scarica, possono essere suddivisi in due diverse categorie:

- 1) catodi ad intercalazione (capacità pari sino a ca. 100 mAh g⁻¹), dove gli ioni Mg²⁺ sono ospitati all'interno di una struttura cristallina (e.g., solfuri, ossidi e fosfati metallici) [45];
- 2) catodi a conversione (capacità pari sino a ca. 1200 mAh g⁻¹), che reagiscono direttamente con il magnesio formando un nuovo composto (e.g., zolfo, selenio, ossigeno e alogeni) [46].

Il Sistema Potassio

Negli ultimi anni alcuni gruppi di ricerca hanno iniziato a studiare la chimica delle batterie a ioni potassio (KIB). Il potassio è un metallo alcalino simile al sodio; è molto più abbondante e meno costoso del litio. Inoltre, il suo potenziale di riduzione (-2,9 V vs. SHE) è più negativo di quello del sodio consentendo, quindi, in teoria, di raggiungere potenziali di lavoro più alti. Il meccanismo di funzionamento delle KIB è analogo a quello delle altre batterie a ioni di metalli alcalini e alcalino-terrosi [48].

Il potassio garantisce, inoltre, ulteriori vantaggi rispetto agli altri metalli alcalini. Infatti, i sali di potassio sono più facilmente sintetizzabili, più economici e meno pericolosi degli analoghi di sodio e litio. Il K, come il Na, non reagisce con l'alluminio e non forma con esso leghe. Nelle KIB sono quindi utilizzati collettori di corrente di Al e non di Cu, che

è sempre più costoso. Il potassio, infine, intercala in maniera reversibile nella grafite (come nelle LIB). La forma KC_8 è quindi un promettente materiale anodico [49]. Pertanto, la ricerca in questo settore è indirizzata verso lo sviluppo di elettrodi positivi (ossidi lamellari di metalli di transizione, etc.) e di elettroliti organici e/o liquidi ionici.

Il Sistema Calcio

Il calcio è il quinto elemento più abbondante nella crosta terrestre, non è tossico e il suo potenziale di riduzione standard è pari $-2,87$ V vs. SHE. Rispetto agli ioni Mg^{2+} e Al^{3+} , il Ca^{2+} , che presenta un rapporto carica/raggio minore, negli elettroliti liquidi potrebbe essere più mobile incrementando la conducibilità ionica di tali sistemi. I primi studi sulla possibilità di depositare e disciogliere elettrochimicamente il calcio metallico a temperatura moderata sono stati effettuati verso la fine del 2015 utilizzando elettroliti a base di sali di calcio disciolti in solventi organici (alchil-carbonati) [50] che presentavano un'ottima conducibilità anche a temperatura ambiente. Il loro limite è nella stabilità elettrochimica ai bassi potenziali e nella loro capacità di formare un'interfaccia funzionante a contatto con gli elettrodi. Analogamente a quanto visto per il magnesio, anche in questo caso l'attenzione si è focalizzata sull'utilizzo del Ca metallico come anodo. Gli anodi ad intercalazione e a conversione non sono stati studiati, sebbene la letteratura riporti studi riguardanti sia l'inserzione di calcio in grafite ad alta temperatura [51] sia la formazione di leghe di calcio con altri metalli (e.g., Ca-Bi, Ca-Sb e Ca-Ge) [52-54]. Per quanto riguarda i materiali catodici, è stata studiata l'intercalazione di ioni Ca^{2+} in ossidi a base di vanadio, cobalto e molibdeno, dimostrando la possibilità di impiegare tali sistemi in batterie al calcio dotate di capacità fino a 150 mAh g^{-1} [55-57].

Il Sistema Alluminio

Un'altra chimica promettente per lo sviluppo di batterie secondarie è quella dell'alluminio. Tale elemento presenta, infatti, un costo modesto, un'elevata abbondanza nella crosta terrestre (Fig. 3) e un raggio ionico sufficientemente piccolo da facilitare la sua inserzione in diverse strutture

cristalline. Uno dei principali vantaggi della batteria all'alluminio (AIB) è la possibilità di utilizzare il metallo all'anodo, dando luogo a una capacità volumetrica 4 volte maggiore rispetto al litio e 12 volte maggiore rispetto al potassio, si veda la Fig. 3. La ricerca si è quindi focalizzata principalmente sullo sviluppo di: 1) elettrodi positivi che funzionino a potenziali sufficientemente elevati rispetto a quelli della coppia Al^{3+}/Al ; e 2) elettroliti che siano compatibili con i materiali elettrodici [58, 59]. Nel primo caso si utilizzano composti carboniosi (grafite) o ossidi ad inserzione (V_2O_5), sfruttando la reazione di intercalazione delle specie ioniche che si formano nell'elettrolita (es. $AlCl_4^-$ o $Al_2Cl_7^-$). Come elettroliti si utilizzano quindi miscele di solventi organici con $AlCl_3$ e liquidi ionici.

Metodi di caratterizzazione (*in-operando*)

Le tecniche spettroscopiche di caratterizzazione "ex-situ", quali la microscopia Raman e la diffrazione, comunemente adottate per lo studio dei materiali elettrodici, forniscono informazioni su struttura cristallina, morfologia e composizione degli elementi costituenti i materiali attivi e sul loro ambiente chimico, sia "prima" sia "dopo" il funzionamento in batteria.

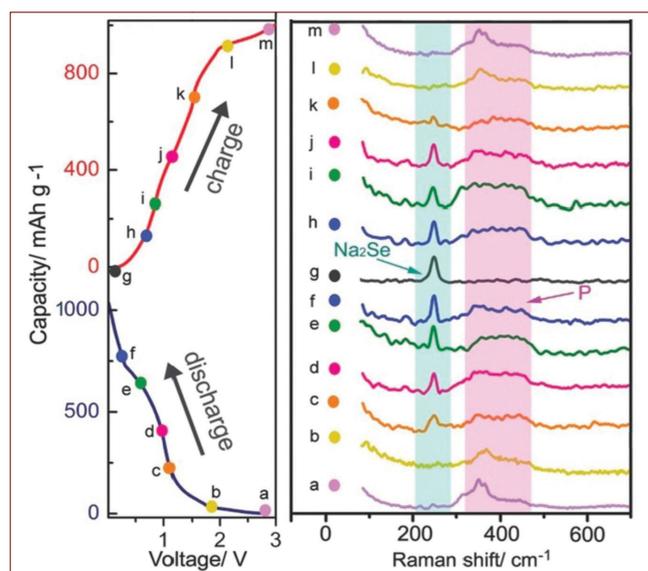


Fig. 7 - Curve di carica e scarica di un anodo a base di Se_4P_4 amorfo usato nella realizzazione di una batteria al sodio ed evoluzione chimica e strutturale seguita mediante spettroscopia Raman "in-situ" e "in-operando" durante il processo di sodiazione/desodiazione [61]



Le tecniche spettroscopiche avanzate “*in-situ*” e “*in-operando*” [60, 61] permettono invece di monitorare “*in tempo reale*” durante i cicli di carica e scarica le transizioni di fase, le variazioni dei parametri reticolari, le reazioni collaterali, le modulazioni della morfologia e degli stati di ossidazione degli elementi e il tipo di interazioni chimiche che avvengono nei materiali (Fig. 7). Tali studi rappresentano un prezioso ausilio per la comprensione delle relazioni esistenti fra la struttura e le interazioni su scala molecolare dei materiali e le loro prestazioni elettrochimiche nella batteria.

Nuove architetture di materiali

Le architetture dei materiali con morfologia ottimizzata sono di cruciale importanza per favorire i fenomeni di trasporto elettrodici. Per la loro preparazione si possono usare processi di elettrodeposizione assistiti da sviluppo di gas. Si ottengono metalli porosi per riduzione dei loro ioni ad elevate densità di corrente, causando il simultaneo vigoroso sviluppo di idrogeno. La crescita delle dendriti viene continuamente interrotta dall'azione meccanica delle bolle di gas e riattivata dalla nucleazione di nuovi siti. Vengono così generati depositi spugnosi (Fig. 8) aventi alta area superficiale e frazioni di vuoto vicine al 90%, con pori micro-

metrici dovuti all'effetto modellante delle bolle e pori tortuosi fra le dendriti. Analogamente, si ottengono leghe metalliche porose elettrolizzando soluzioni contenenti due o più ioni [62].

Elettrodepositi di PbO_2 poroso sono ottenuti per ossidazione anodica di ioni Pb^{2+} assistita da sviluppo di ossigeno [63] o mediante deposizione catodica di Pb poroso ed ossidazione in soluzione di solfati [64]. Reazioni di scambio galvanico danno accesso a metalli, leghe ed ossidi non direttamente ottenibili per elettrodeposizione assistita da bolle di gas. Lo scambio galvanico è necessario per la preparazione di ossidi la cui scarsa conduttività elettronica non consente elettrodeposizione diretta alle alte densità di corrente richieste per lo sviluppo di gas. Combinando elettrodeposizione assistita da gas e scambio galvanico, si ottengono MnO_2 e Co_3O_4 con alta area superficiale e morfologie controllate [65].

Riciclo

Processi di riciclo e recupero nelle batterie a ioni litio

L'intensificarsi delle attività sostenute dall'Unione Europea nella catena di approvvigionamento dei materiali per batterie (ad esempio litio e cobalto) risulta critico al fine di limitare la dipendenza dell'Europa dalle importazioni da paesi terzi [66]. Ciò può avvenire mediante la transizione verso un'economia circolare, attraverso una corretta gestione dei rifiuti [67].

Le tecnologie già sviluppate per il riciclo delle batterie, prevalentemente basate su tecniche pirometallurgiche, sono ancora poco sostenibili. Si tratta infatti di processi che prevedono l'utilizzo di acidi minerali forti, e che sono dispendiosi in termini energetici ed economici. Una possibile implementazione viene dall'idrometallurgia, che prevede invece l'uso di acidi organici naturali non tossici (ad esempio acidi ascorbico, citrico e tartarico) [68]. La vera svolta nella tecnologia di riciclo delle batterie e dei rifiuti elettronici (“e-waste”) risie-

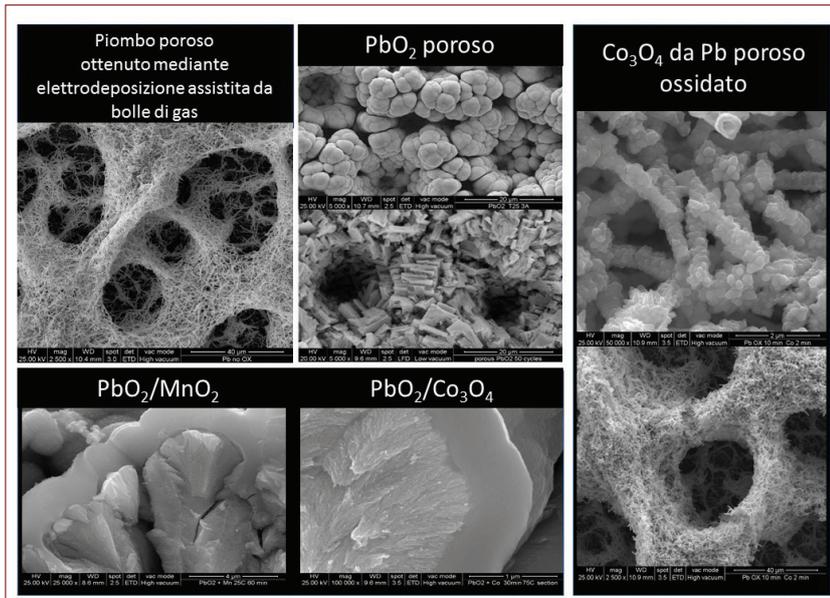


Fig. 8 - Immagini di microscopia elettronica a scansione di vari materiali elettrodici ottenuti mediante elettrodeposizione assistita da sviluppo di gas

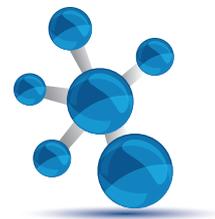
de nelle moderne strategie di chimica verde e di bio-metallurgia [69, 70].

Valorizzazione di scarti dell'industria agroalimentare per accumulo di energia

L'industria agroalimentare produce una complessa filiera di sottoprodotti e rifiuti non pienamente sfruttati. La loro valorizzazione è diventata quindi una grande opportunità per tale settore [71], ad esempio impiegandoli per produrre ed immagazzinare energia. Nel caso delle fibre di lignina, esse possono essere impiegate come agenti leganti per la preparazione di elettrodi flessibili ad elevate prestazioni oppure essere utilizzate in processi a base acquosa e tecnologie tipiche dell'industria cartaria. Alternativamente, il loro trattamento mediante processi pirolitici consentirebbe di ottenere materiali carboniosi (polveri) altamente conduttivi, da utilizzare come elettrodi in dispositivi di accumulo dell'energia elettrica, quali celle a ioni sodio (per immagazzinare elevate quantità di energia solare o eolica), celle litio-zolfo (per sistemi di auto-trazione), supercapacitori ecc. [72, 73].

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Di Noto *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 4.
- [2] EMIRI Technology Roadmap, <https://emiri.eu/>
- [3] J.M. Tarascon *et al.*, *Nature*, 2001, **414**, 359.
- [4] V. Etacheri *et al.*, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 3243.
- [5] J. Lopez *et al.*, *Nature Reviews Materials*, 2019, **4**, 312.
- [6] C. Fang *et al.*, *Trends in Chemistry*, 2019, **1**, 152.
- [7] M. Falco *et al.*, *Molecular Systems Design & Engineering*, 2019, **4**, 850.
- [8] E. Quartarone *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 2525.
- [9] F. Bertasi *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2018, **400**, 16.
- [10] F. Bertasi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2019, **307**, 51.
- [11] M. Falco *et al.*, *Langmuir*, 2019, **35**, 8210.
- [12] G. Pagot *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, **320**, 177.
- [13] M. Falco *et al.*, *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2**, 1600.
- [14] F. Bertasi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2015, **175**, 113.
- [15] F. Bertasi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 2872.
- [16] F. Bertasi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 2884.
- [17] J. R. Nair *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2019, **412**, 398.
- [18] G. Pagot *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**, 4032.
- [19] G. Pagot *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **225**, 533.
- [20] P. G. Bruce *et al.*, *Nature Materials*, 2012, **11**, 19.
- [21] J. R. Nair *et al.*, *Energy Storage Materials*, 2016, **3**, 69.
- [22] <https://www.energie-rs2e.com/en/our-research-plain-english/battery-environmental-issue>, 2020.
- [23] J.-M. Tarascon, *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 510.
- [24] <https://www.greentechmedia.com/articles/read/Is-There-Enough-Lithium-to-Maintain-the-Growth-of-the-Lithium-Ion-Battery-M>, 2020.
- [25] D. Muñoz-Torrero *et al.*, *Dalton Transactions*, 2019, **48**, 9906.
- [26] N. Yabuuchi *et al.*, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11636.
- [27] L. Chen *et al.*, *Advanced Sustainable Systems*, 2018, **2**, 1700153.
- [28] M. Piccolo *et al.*, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 2157.
- [29] D. Aurbach *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98, 28.
- [30] J. Heath *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 13161.
- [31] T.D. Gregory *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**, 775.
- [32] V. Di Noto *et al.*, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1225.
- [33] V. Di Noto *et al.*, Batterie Primarie (Non Ricaricabili) e Secondarie (Ricaricabili) a Base di Elettroliti Polimerici Basati su Ioni Magnesio, PD99A000179, 1999.



- [34] V. Di Noto *et al.*, Magnesium-based Primary (Non Rechargeable) and Secondary (Rechargeable) Batteries, PCT/EP00/07221, 2000.
- [35] V. Di Noto, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 11139.
- [36] V. Di Noto *et al.*, *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 309.
- [37] V. Di Noto *et al.*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**, 3827.
- [38] J. Muldoon *et al.*, *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**, 482.
- [39] J. Muldoon *et al.*, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11683.
- [40] O. Mizrahi *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**, A103.
- [41] R.E. Doe *et al.*, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 243.
- [42] F. Bertasi *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3069.
- [43] F. Bertasi *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**, 4860.
- [44] G. Pagot *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **246**, 914.
- [45] D. Aurbach *et al.*, *Nature*, 2000, **407**, 724.
- [46] X. Yu *et al.*, *ACS Energy Letters*, 2016, **1**, 431.
- [47] H. Tian *et al.*, *Nature Communications*, 2017, **8**, 14083.
- [48] J.C. Pramudita *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**, 1602911.
- [49] S. Komaba *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 2015, **60**, 172.
- [50] A. Ponrouch *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 2016, **66**, 75.
- [51] N. Emery *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**, 2947.
- [52] H. Kim *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2013, **241**, 239.
- [53] S. Poizeau *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2012, **76**, 8.
- [54] H. Yin *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, **163**, E351.
- [55] Y. Murata *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2019, **294**, 210.
- [56] D.S. Tchitchekova *et al.*, *Dalton Transactions*, 2018, **47**, 11298.
- [57] M. Cabello *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2018, **30**, 5853.
- [58] S.K. Das *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 6347.
- [59] G.A. Elia *et al.*, *Advanced Materials*, 2016, **28**, 7564.
- [60] Y. Wu *et al.*, *Chem*, 2018, **4**, 438.
- [61] J.R. Rodriguez *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2019, **319**, 791.
- [62] L. Mattarozzi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2014, **140**, 337.
- [63] N. Comisso *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2016, **200**, 259.
- [64] N. Comisso *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **253**, 11.
- [65] N. Comisso *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2018, **273**, 454.
- [66] European Commission. Report on Raw Materials for Battery Applications - Commission Staff Working Document, in Comm. Staff Work. Doc., 2018, pp. 1-48.
- [67] M. Pagliaro *et al.*, *Heliyon*, 2019, **5**, e01866.
- [68] X. Zhang *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**, 7239.
- [69] E. Hsu *et al.*, *Green Chemistry*, 2019, **21**, 919.
- [70] M.K. Tran *et al.*, *Nature Energy*, 2019, **4**, 339.
- [71] M. Bartoli *et al.*, *Materials*, 2020, **13**, 261.
- [72] G. Magnacca *et al.*, *Applied Surface Science*, 2018, **427**, 883.
- [73] L. Zolin *et al.*, *Carbon*, 2016, **107**, 811.

What is Beyond Lithium Ion Batteries?

Next-generation batteries, that are needed to sustain the energy transition, require advances that can only be achieved by re-thinking radically the chemistry of the functional materials used in their fabrication. The research aims at reducing the use of critical raw materials (Li, Co), adopting instead abundant elements such as Na, Mg, Al in compliance with the principles of circular economy.