

Batterie: il sodio come soluzione alternativa o integrativa al litio

Omar Perego, Project Manager

Stefano Marchionna, Project Manager

Tecnologie di Generazione e Materiali - RSE

Il sistema elettrico e la mobilità stanno vivendo una trasformazione epocale verso una completa decarbonizzazione, secondo quanto previsto dalle politiche europee e gli accordi internazionali. Tecnologie come l'eolico o il fotovoltaico, energie rinnovabili non programmabili, sono sempre più connesse alle reti di trasmissione e distribuzione. I trasporti sono sempre più spinti verso soluzioni a trazione elettrica. È chiaro che per sostenere queste transizioni è indispensabile uno sviluppo esponenziale del settore delle batterie, essendo queste possibili strumenti di flessibilità delle reti e nuovi propulsori dei veicoli elettrici.

Le batterie attualmente in produzione per queste due applicazioni sono quasi

esclusivamente realizzate con tecnologia a ioni litio. Tra i vari elementi, questo metallo alcalino è quello che possiede il raggio atomico più piccolo. Questa caratteristica è alla base della facilità con cui gli ioni litio si inseriscono (intercalano) nelle strutture cristalline dei materiali con cui sono realizzati gli elettrodi delle attuali batterie. Le ridotte dimensioni favoriscono inoltre una densità energetica superiore, che si traduce in un minor peso e ingombro delle batterie a parità di energia accumulabile. Attualmente l'anodo, l'elettrodo negativo della batteria, è costituito da grafite naturale, un elemento estratto direttamente dal suolo, mentre

tra gli elementi che costituiscono il catodo, l'elettrodo positivo, troviamo il cobalto. Purtroppo, grafite naturale, cobalto e lo stesso litio sono considerati materiali critici a livello europeo, secondo le ultime stime della EU Raw Material Initiative che periodicamente pubblica un report d'aggiornamento della criticità delle materie prime. In figura 1 è riportata una rappresentazione della criticità dei materiali considerati nella valutazione 2020, dove in rosso sono evidenziati i materiali considerati critici, secondo i due indici di merito scelti (Economic Importance – EI e Supply Risk – SR) e i rispettivi valori di soglia ($EI \geq 2,8$ e $SR \geq 1,0$) [1].

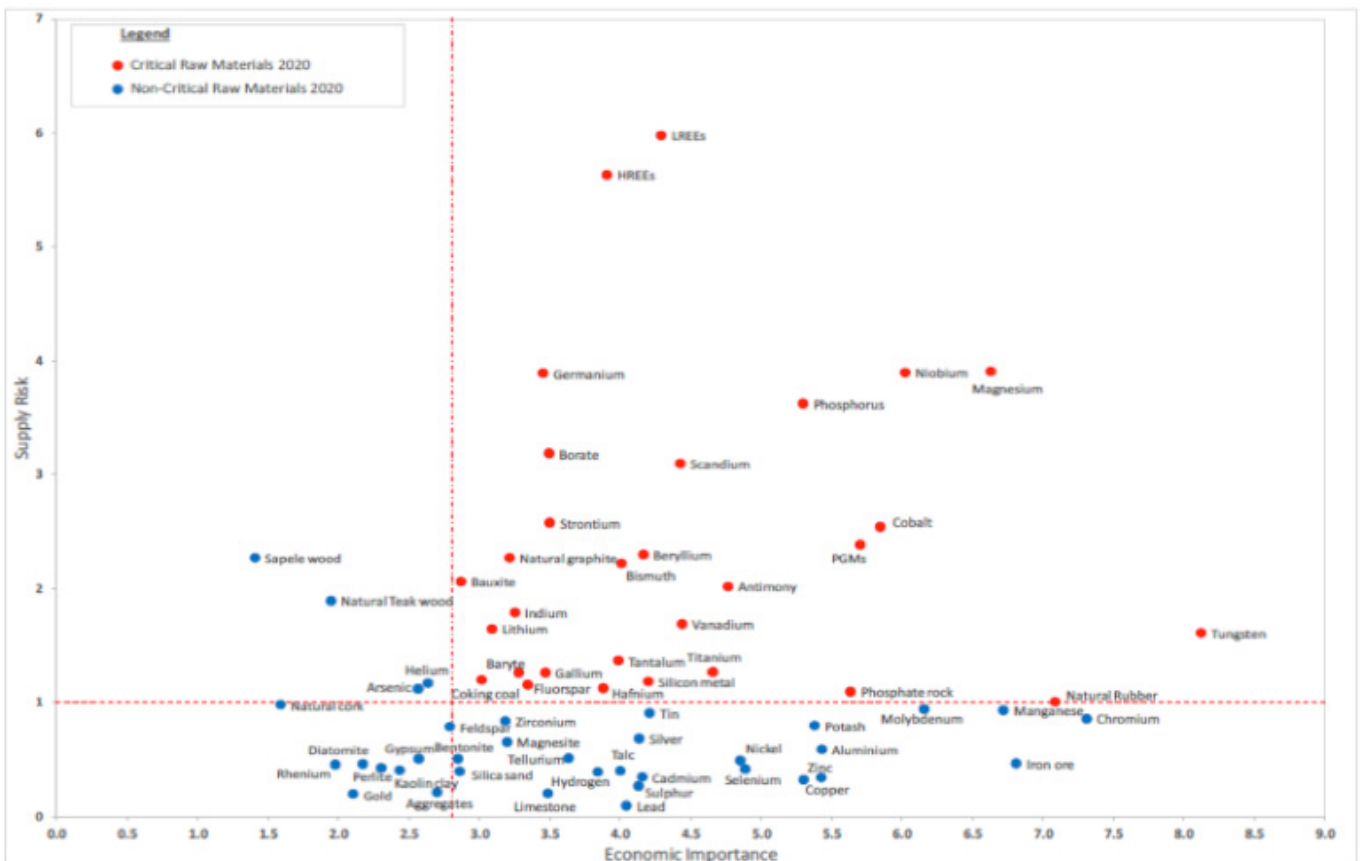


Figura 1 – Classificazione europea dei critical raw materials [8].

Nella valutazione della criticità non rientra, dunque, solo l'abbondanza in natura, o la distribuzione dell'elemento sulla crosta terrestre, che ne determinano il rischio di approvvigionamento. Grafite naturale, cobalto e litio sono presenti in piccole percentuali sulla crosta terrestre e la loro estrazione è concentrata in pochi Paesi nel Mondo, spesso con rapporti commerciali difficili con l'Europa. La valutazione della criticità è fatta anche sull'importanza economica che riveste l'elemento, ossia prendendo in considerazione le diverse filiere commerciali in cui è presente l'elemento (come, ad esempio, proprio il settore delle batterie, in continua espansione) e la facilità di sostituzione dello stesso con elementi di proprietà analoghe.

Nonostante le criticità riportate, la tecnologia a ioni litio è e resterà nel prossimo futuro la tecnologia principale e privilegiata nello sviluppo del settore delle batterie. È, infatti, la tecnologia con cui oggi sono costruite le linee di produzione delle Giga Factory, ossia le attuali fabbriche di batterie che mirano a immettere sul mercato quantitativi di batterie per una capacità nell'ordine dei GWh/anno, con un obiettivo comunitario di 400 GWh entro il 2025 [2]. È comunque indispensabile sviluppare tecnologie alternative, o meglio, capaci di integrarsi con quella già consolidata a ioni litio, per "alleggerirne" l'impiego in alcuni ambiti. Un approccio vincente potrebbe essere quello di utilizzare le nuove tecnologie in tutti quegli impieghi in cui non è vincolante avere valori di densità energetica elevati.

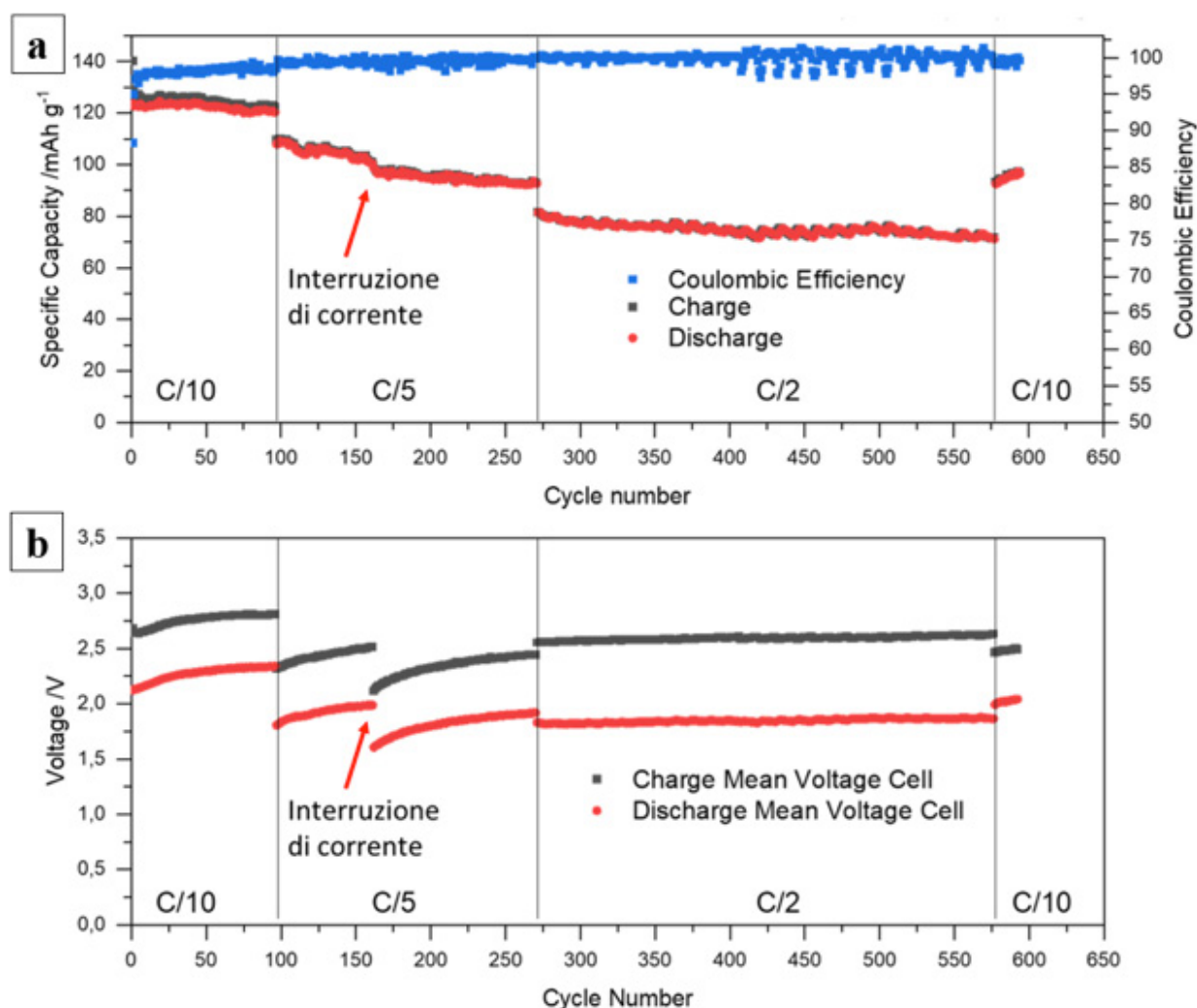


Figura 2 – Curve di carica e scarica di una cella con anodo in MAXphase drogata stagno e catodo in ossidi misti con andamento della capacità specifica e dell'efficienza Coulombica (a) e del potenziale medio di cella (b) correlati al numero di cicli.

Tra queste nuove tecnologie di accumulo si sta affacciando sul mercato quella degli ioni sodio. Il sodio, a fronte di minime differenze chimico fisiche con il litio, è estremamente abbondante e disponibile in maniera diffusa sulla crosta terrestre, oltre alla sua presenza negli oceani. Come il litio, anche per il sodio può essere sfruttato il principio di accumulo di carica e scarica, indotto da processi di intercalazione e deintercalazione nei reticoli cristallini. Purtroppo, quasi nessuno dei materiali già sviluppati per il litio può essere utilizzato nella tecnologia a ioni sodio. In particolare, l'anodo delle batterie a ioni sodio non può essere costituito da grafite, in quanto i processi di intercalazione e deintercalazione ne distruggerebbero presto la struttura. A livello atomico, il sodio è leggermente più grande del litio e questo basta ad alterare la struttura cristallina della grafite in maniera irreversibile ciclo dopo ciclo, compromettendo il funzionamento della batteria in poco tempo (poche decine di cicli). Anche il cobalto non è un elemento indispensabile nella tecnologia a base di sodio che preferisce altri elementi, più abbondanti in natura, con cui interagire chimicamente nel catodo.

In assoluto, per quanto riguarda lo sviluppo dei materiali, il comparto più critico nello sviluppo delle batterie a ioni sodio è quello anodico. Al posto della grafite sono stati testati altri composti a base di carbonio. Questi composti noti come "hard carbon", grazie alla loro struttura macro/nano-porosa, sono in grado di intercalare il sodio, contenendo notevolmente il degrado per singolo ciclo di carica e scarica, offrendo una valida soluzione per un impiego commerciale. La società cinese CATL, uno dei principali costruttori mondiali di batterie a ioni litio, sta realizzando linee di produzione di batterie a ioni sodio, adottando gli "hard carbon" come anodo. Anche in Europa la tecnologia

è ampiamente studiata e pronta per uno scale-up applicativo.

In RSE si sta lavorando sul comparto anodico, sviluppando una nuova classe di materiali. Si tratta dei MXeni, ottenuti mediante un processo chimico dalle MAXphase, una famiglia di carburi (o nitruuri) misti tra metallo di transizione (es. titanio) e metalli o semi metalli (es. alluminio, silicio). I MXeni sono quindi composti di sintesi che hanno proprietà simili alla grafite e agli hard carbon, ma caratterizzati da maggiore stabilità all'accumulo di sodio durante i cicli di carica e scarica del dispositivo elettrochimico.

Sono due i principali elementi di criticità oggetto degli studi in RSE. I MXeni, come gli hard carbon, sono composti di sintesi e, quindi, il loro processo realizzativo richiede maggiore dispendio d'energia rispetto all'estrazione della grafite naturale. Il potenziale dei MXeni vs. sodio è maggiore rispetto al potenziale della grafite vs. litio, prossimo a zero. Essendo i MXeni, come la grafite, il materiale attivo dell'elettrodo negativo (anodo), è opportuno che il potenziale medio a cui avviene il processo di intercalazione sia il più basso possibile, per avere un potenziale complessivo di cella, pari alla differenza tra il potenziale del catodo e dell'anodo, il più alto possibile. Questo aspetto è fondamentale se si vuole incrementarne la densità di potenza erogabile dalla batteria.

La ricerca in RSE sta esplorando nuove tecniche di sintesi che minimizzino il dispendio energetico per produrre questi composti, anche provando a utilizzare direttamente le MAXphase come materiale attivo per l'anodo, evitando quindi il processo chimico per la realizzazione dei MXeni che è energivoro e complesso da industrializzare. Contrariamente ai MXeni, dove l'accumulo di sodio è associato al processo di interca-

lazione, nel caso di uso diretto di MAXphase si sfruttano processi di conversione e formazione di leghe che alcuni elementi specifici manifestano reagendo con il sodio (es stagno). Per garantire la reattività della MAXphase a interagire elettrochimicamente con il sodio, RSE sta introducendo opportuni drogaggi nella struttura direttamente nel processo di sintesi. Il drogaggio delle MAXphase mediante la sostituzione di opportuni elementi nella struttura cristallina è stato verificato in RSE essere anche una strada per abbassare il potenziale del comparto anodico.


Questi approcci, uniti a una continua ricerca del miglioramento delle prestazioni in termini di capacità specifica e resistenza del materiale, hanno già prodotto importanti risultati. Alcune celle a ioni sodio, prodotte combinando questi anodi innovativi prodotti in RSE con catodi sviluppati nei medesimi laboratori, hanno raggiunto valori di capacità prossimi a quelli del litio commerciale (superiori a 100 mAh/g), stabili per un elevato numero di cicli di carica e scarica (oltre 600 cicli), garantendo al contempo un

potenziale di cella di poco inferiore a quello di analoghe celle a ioni litio (oltre 2.4 V). In figura 2 sono mostrate le capacità e il potenziale di una cella di batteria interamente sviluppata da RSE con anodo a base di MAXphase drogata stagno. Il processo di sviluppo è tuttora in corso e le strade affrontate già presentano buoni riscontri di successo [3] [4] [5] [6] [7].

Le batterie a ioni sodio sono, dunque, una realtà. Lo scale-up industriale di questa tecnologia è possibile. In prospettiva questa tecnologia potrà risultare una sorta di "soluzione alternativa low-cost e sostenibile" alle batterie a ioni litio in alcune applicazioni meno vincolanti in termini di densità energetica, come il supporto alle reti elettriche. Questo è ipotizzabile grazie alla sostenibilità ambientale ed economica di questa tecnologia in termini di materiali impiegati (non critici), ancora più marcata se si pensa all'incremento dei prezzi che potrebbe subire il litio in caso di un suo uso esclusivo e massiccio nello sviluppo delle batterie nei due settori trainanti: la mobilità e l'accumulo energetico stazionario.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.A. Blengini et al., «Study on the EU's List of Critical Raw Materials (2020) - Final Report.» Publication Office of the European Union, Luxemburg, 2020.
- [2] IEA, «Global EV Outlook 2021,» IEA, Paris, 2021.
- [3] C. Guardamagna, N. Bernardo, «RSE 21011863 - Criticità dei materiali per batterie: monitoraggio, grado di sostituibilità, fattibilità di processi di riciclo, analisi geologiche e geominerarie,» RdS AdP 2019-2021, Milano, 2021.
- [4] S. Marchionna, «RSE 21011864 - Sviluppo di materiali anodici e di mono-celle a ioni sodio,» RdS AdP 2019-2021, Milano, 2021.
- [5] I. Quinzeni, «RSE 21011865 - Sviluppo di materiali catodici di III generazione ed elettroliti per batterie a ioni sodio,» RdS AdP 2019-2021, Milano, 2021.
- [6] C. Ferrara, A. Gentile, S. Marchionna, R. Ruffo, «Ti₃C₂T_x MXene compounds for electrochemical energy storage,» Current Opinion in Electrochemistry, vol. 29, n. 100764, 2021.
- [7] C. Ferrara, A. Gentile, S. Marchionna, I. Quinzeni, R. Ruffo et AL., «The Missing Piece: The Structure of the Ti₃C₂T_x MXene and Its Behavior as Negative Electrode in Sodium Ion Batteries,» Nano Lett., vol. 21, n. 19, p. 8290-8297, 2021.



**Avere sotto controllo
il sistema elettrico
della mia azienda
significa maggiore
efficienza e sostenibilità.**

Intelligent Distribution

Prendi tu il controllo



Intelligent Distribution è il nuovo sistema di ABB che attraverso il monitoraggio dei consumi ti permette di prendere il pieno controllo dell'impianto elettrico della tua azienda in termini di efficienza e produttività. **Scannerizza il QR code e scopri Intelligent Distribution.**