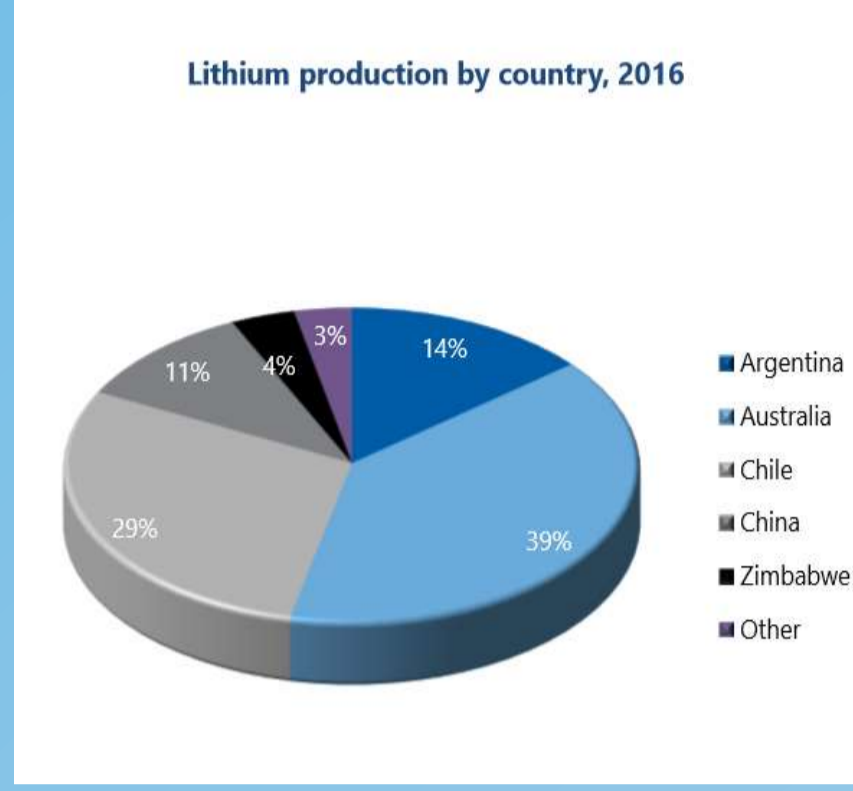


# Un elemento da Nobel

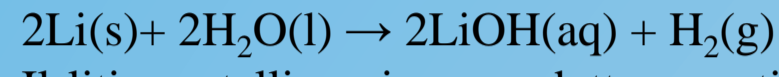
## Generalità:

Il Litio è il terzo elemento della Tavola periodica, il primo tra i metalli alcalini. La sua abbondanza nella crosta terrestre è di 20 ppm (quella del sodio 23600 ppm). A causa della sua elevata reattività non si trova in natura allo stato metallico ma è presente nelle rocce ignee, in particolare nelle pegmatiti granitiche in cui si è riscontrata la presenza di suoi minerali quali lo spodumene ( $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ) e la peteite che sono le fonti più sfruttate dal punto di vista commerciale. Il contenuto di  $\text{Li}_2\text{O}$  in questi minerali si aggira sul 9%. Si segnala anche la lipolite, formata dai minerali polilitionite e trilitionite.

### Spodumene



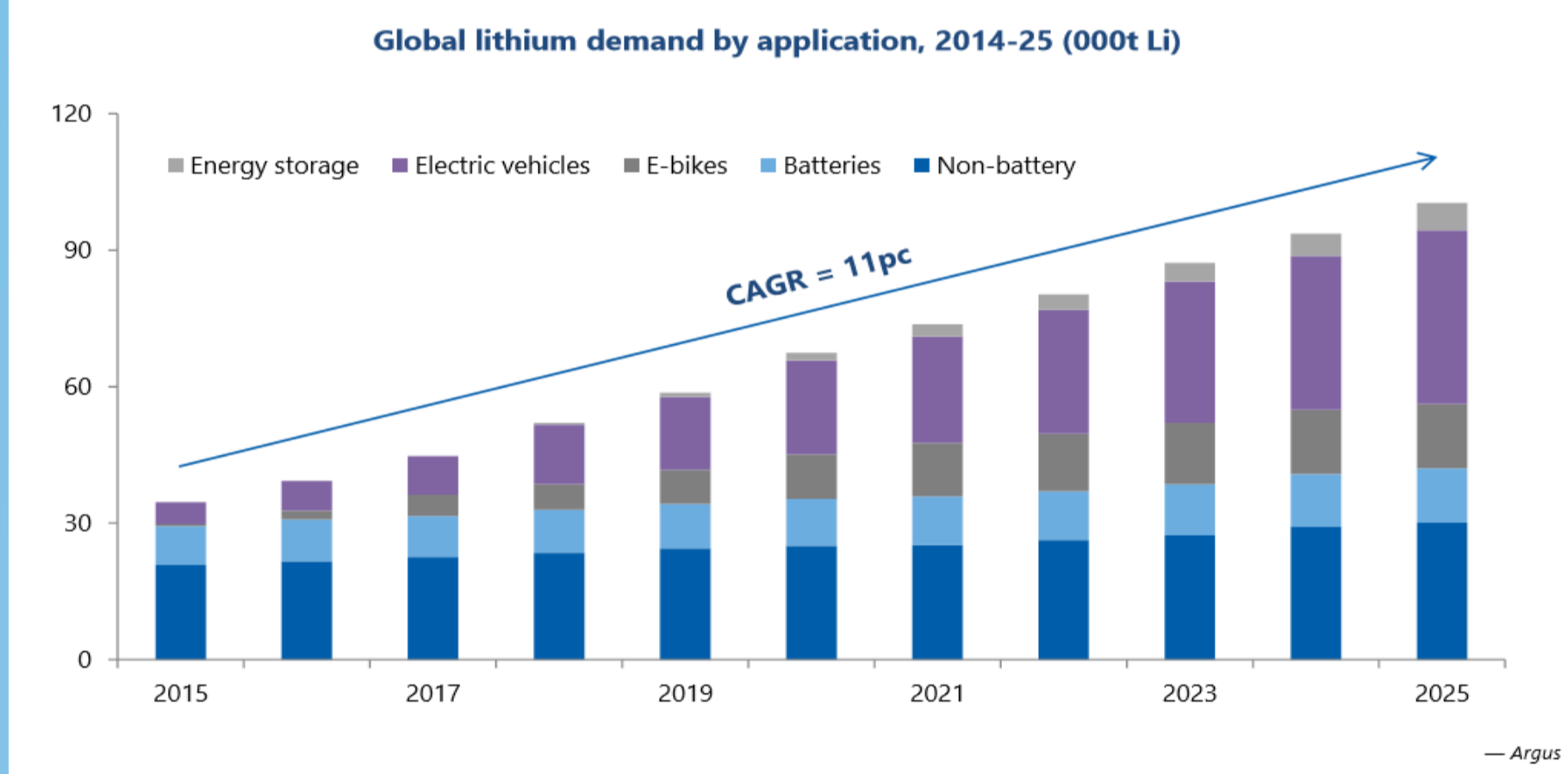
Il litio metallico si incendia a contatto con ossigeno, reagisce facilmente con acqua o vapore d'acqua e pertanto deve essere conservato in vaselina:



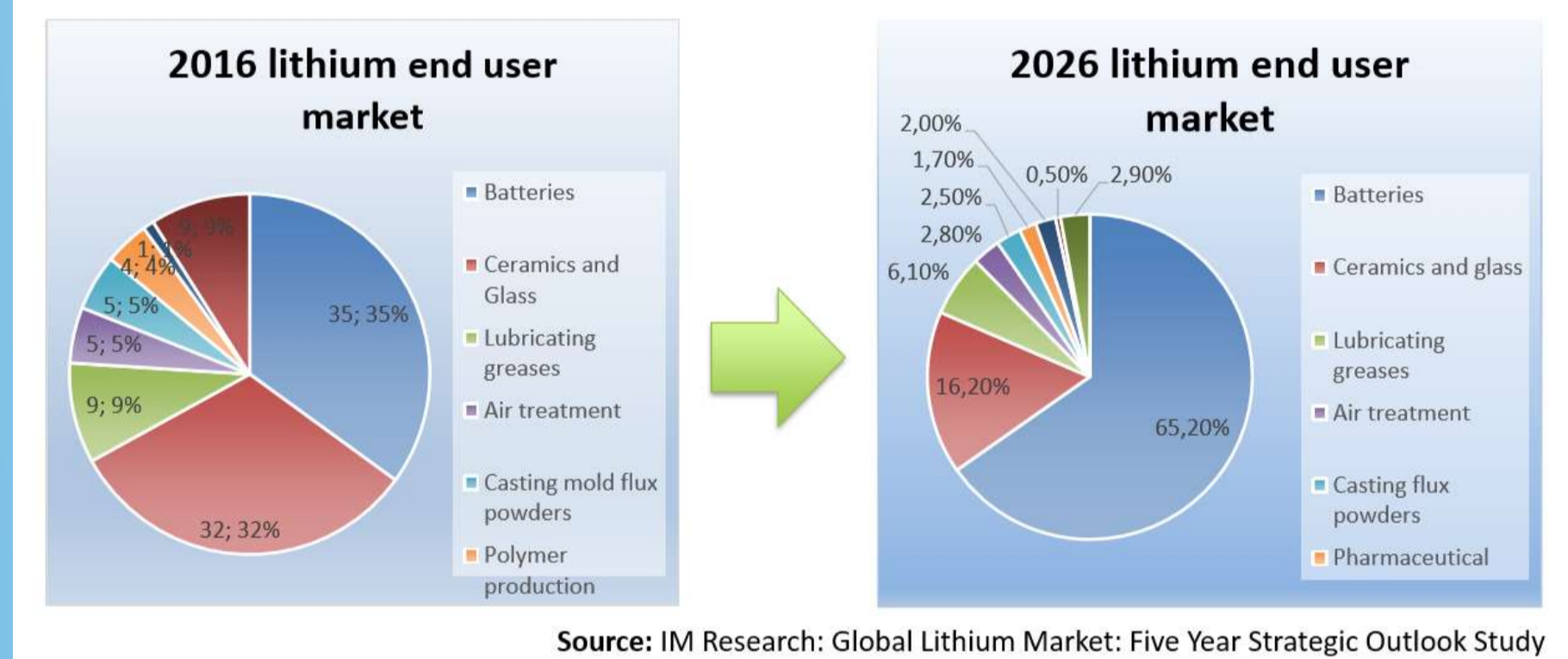
Il litio metallico viene prodotto a partire dai suoi minerali che vengono separati dagli altri presenti nelle rocce ignee. I silicoalluminati vengono successivamente trasformati in cloruro di litio. Per elettrolisi di una miscela fusa di cloruro di litio al 55% e cloruro di potassio al 45% a circa 450°C si produce il metallo. Se invece si vuole ottenere carbonato di litio, lo spodumene viene fatto reagire con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , previa calcinazione. Il solfato di litio viene lisciviato e quindi trasformato in carbonato per reazione con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La maggior parte del litio prodotto proviene dal Sud America. Nel 2018 sono state scoperte in Perù ingenti quantità di minerali ad alta qualità per un corrispettivo in litio pari a 2,5 milioni di tonnellate. Si stima che le riserve mondiali di litio siano di 65 milioni di tonnellate di cui 16 milioni identificate e le restanti non ancora scoperte (dati dell'USGS - United States Geological Survey).

È previsto un ampio incremento della domanda di litio nei prossimi anni, soprattutto in relazione alla produzione di veicoli elettrici e biciclette elettriche a pedalata assistita.



## New Market Structure



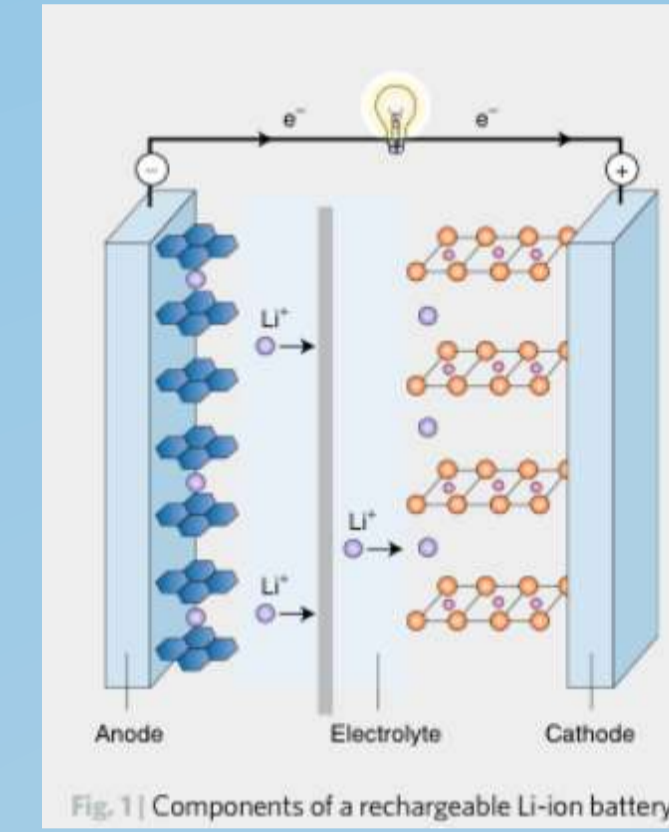
Fonte: IM Research, Global Lithium Market: Five Year Strategic Outlook Study  
 https://ilblogdellasci.wordpress.com/tag/batterie-al-litio/  
 Martim Facada, Industrial Minerals pricing session: Market, price discovery Lithium & Cobalt - 19th Batteries Event, Nice, 5 October 2017  
 Nigel Tunna, The market for Li-ion battery metals, 5 October 2017 - Argusmedia.com

3	+1	Li tio
Li		
6,941		

## Batterie agli ioni di Litio

Le batterie agli ioni di litio sono diffuse in tutto il mondo e trovano impiego in vari campi: sono utilizzate per alimentare smartphone e laptop, veicoli per trasporto pubblico, auto elettriche e biciclette a pedalata assistita e anche per stoccare l'energia prodotta da pannelli solari montati sui tetti degli edifici o per uniformare i picchi di richiesta di energia elettrica da parte degli utenti, risolvendo così un serio problema di gestione delle reti di distribuzione.

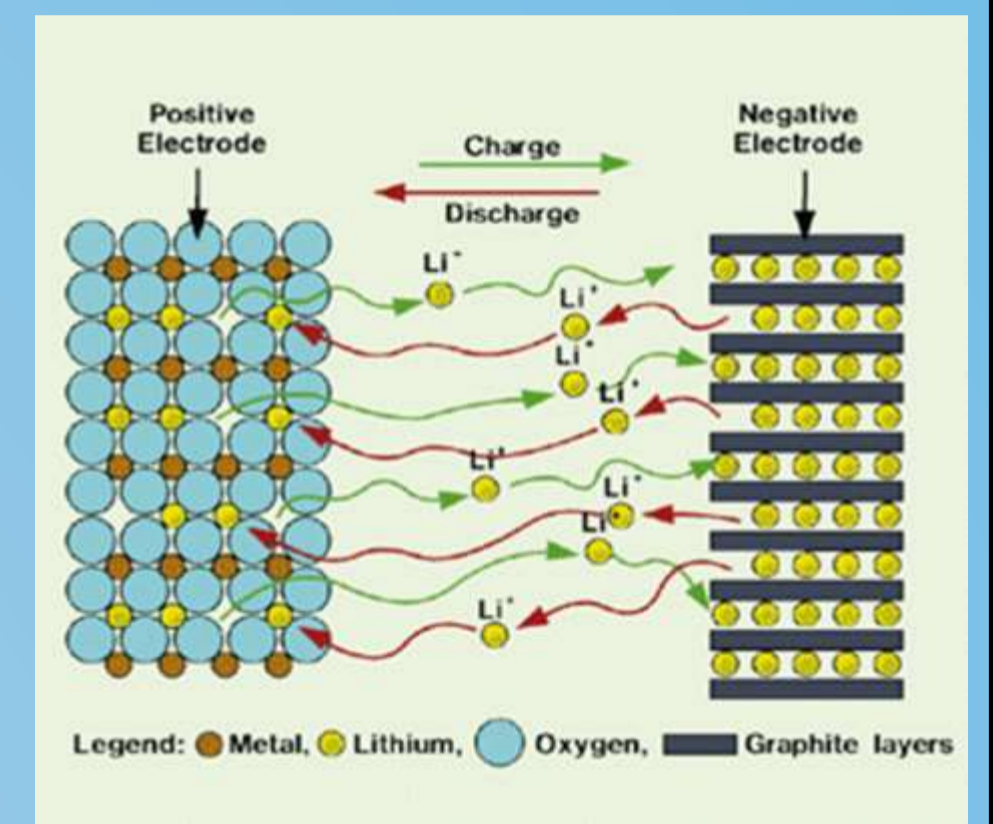
Una batteria contiene una o più celle identiche. Ogni cella è in grado di accumulare energia chimica ai due elettrodi, anodo e catodo, separati dall'elettrolita. La reazione chimica tra gli elettrodi ha una componente elettronica e una ionica: l'elettrolita trasporta gli ioni all'interno della cella mentre gli elettroni sono forzati a passare da un elettrodo all'altro mediante un circuito esterno. In una batteria ricaricabile, la reazione è reversibile.



In una cella litio-ione commerciale l'anodo è composto da grafite litata mentre il catodo da un composto di intercalazione (per esempio  $\text{LiCoO}_2$ ). Gli ioni litio si muovono tra anodo e catodo in direzione opposta a seconda se la batteria sia in fase di carica o di scarica.

Quando la batteria si scarica ed eroga energia, gli ioni litio passano dall'anodo di grafite al reticolo dell'ossido misto (fig.1), formando un composto di inserzione. Anche gli elettroni migrano da anodo a catodo passando nel circuito elettrico esterno ed alimentando il dispositivo connesso (smartphone, laptop o motore elettrico).

Durante la fase di ricarica della batteria avviene la migrazione in senso opposto, ovvero gli ioni litio migrano dal composto di inserzione all'anodo di grafite e gli elettroni sono forzati a compiere la stessa migrazione (da catodo a anodo). La struttura del reticolo del composto di inserzione non si modifica durante gli spostamenti.



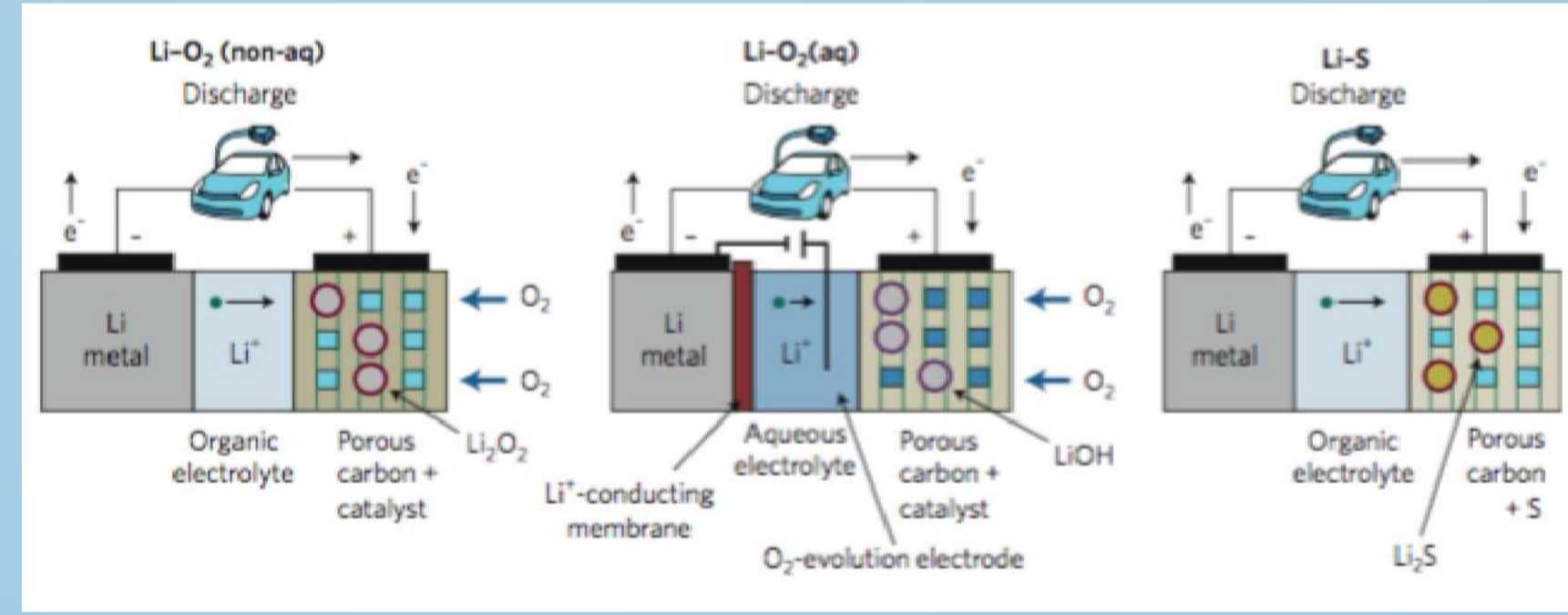
**John B. Goodenough**, vincitore del premio Nobel 2019 insieme a **M. Stanley Whittingham** e **Akira Yoshino**, racconta così la storia delle batterie ricaricabili agli ioni litio: «Intorno agli anni sessanta, il mio gruppo di ricerca all'università di Oxford stava studiando quanto Litio poteva essere estratto da uno strato di ossido di litio e cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) o di ossido di litio e nichel ( $\text{LiNiO}_2$ ), prima di un cambiamento nella struttura dell'ossido. Pensai che poteva essere costruita una batteria ricaricabile utilizzando i due stati: ossido carico di ioni litio e ossido impoverito di ioni litio. Dimostrammo che circa la metà del litio poteva essere estratto in modo reversibile da questo materiale utilizzato come catodo. Questo nostro studio portò Akira Yoshino a realizzare la prima batteria ricaricabile agli ioni litio combinando un catodo realizzato con  $\text{LiCoO}_2$  con un anodo di grafite. Questa batteria fu utilizzata da Sony per alimentare il primo telefono portatile.»

Fonte: John B. Goodenough, Nature electroNics | VOL 1 | MARCH 2018 | 204, <http://www.uttei.enea.it/veicoli-a-basso-impatto-ambientale/file-veicoli-a-basso-impatto-ambientale/le-batterie-al-litio>

## Batterie litio-aria e litio-zolfo

Sono al centro di numerosi studi per via dell'altissima densità di energia, pari a circa sei volte quelle delle batterie agli ioni di litio. Un problema di queste ultime è infatti il peso, dovuto al basso contenuto specifico di energia: per esempio la Tesla Model S, auto elettrica, ha una batteria litio-ione pari al 70% del suo peso per garantire un'autonomia di 400 km.

Proposte nel 1976 da Littauer e Tsai, le **batterie litio-aria** sono state riprese negli anni novanta. Una batteria al litio-aria è composta da una lamina di litio metallico che funge da anodo, da un catodo, costituito da una matrice porosa in carbonio (carbon black) contenente un catalizzatore su cui è flussato ossigeno, e da uno strato di fibra di vetro imbevibile con elettrolita organico (TEGDME) per chiudere il circuito. Nelle attuali celle litio-aria si evita l'impiego di un elettrolita acquoso per evitare la reazione tra litio metallico ed elettrolita (fig.1). Sono allo studio celle con elettrolita acquoso: in questo caso si rende necessario l'inserimento di una membrana conduttiva che separi il litio dall'acqua (fig.2).



Il problema principale sono la formazione di dendriti all'anodo, ovvero strutture solide che aumentano la superficie dell'anodo e che possono causare la rottura del setto poroso e la conseguente esplosione della batteria.

Inoltre i catalizzatori utilizzati sono molto costosi (Pt, Pd) e pertanto si stanno cercando metalli di transizione in grado di catalizzare la reazione contenendo i costi.

Le **batterie Litio-zolfo** sono molto simili a quelle litio-aria: in entrambe l'anodo è costituito da litio metallico, mentre al catodo la specie attiva è lo zolfo anziché l'ossigeno. Questo tipo di batterie non è ancora stato commercializzato a causa di alcuni problemi che ancora attendono un'adeguata risposta, tra cui una limitata riciclabilità e difficoltà legate alla natura isolante dello zolfo

Tesi di laurea magistrale - Politecnico di Torino  
 «Ottimizzazione dell'elettrodo positivo di celle ad altissima densità di energia: batterie Litio/Aria» - candidato: L. Bedetti; relatori: prof.sse S. Bodoardo, C. Francia - aprile 2018

## Altri utilizzi

### Ceramiche e vetri

Viene utilizzato come fondente e addizionato alla silice. Si ottengono smalti con basso coefficiente di dilatazione termica e per questo adatti per la fabbricazione di stoviglie.

In questo settore viene impiegato il carbonato di litio che si converte in ossido durante la cottura.

### Leghe e impieghi in metallurgia

Sono di particolare interesse le leghe Li-Al perché a bassa densità. Trovano impieghi nell'industria aerospaziale (aerei di linea, elicottero Agusta Westland EH101, serbatoi dello shuttle, razzi della NASA, veicolo spaziale Orion).

Viene utilizzato come additivo in metallurgia nei processi a colata continua perché aumenta la fluidità, e nelle saldature poiché favorisce la fusione dei metalli e impedisce la formazione di ossidi. Viene usato nelle fonderie di alluminio come LiF per ridurre la temperatura di fusione.

### Polimeri

I composti alchil-litici sono utilizzati per catalizzare le reazioni di polimerizzazione delle olefine, come per esempio isoprene, butadiene, ect.

### Lubrificanti

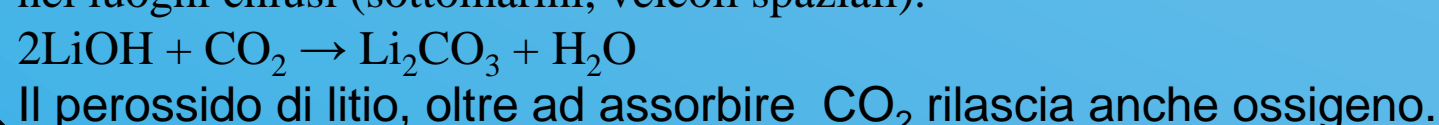
Viene impiegato lo stearato di litio, prodotto scaldando l'idrossido di litio in presenza di acido stearico. Tale composto ha la proprietà di addensare gli oli e viene utilizzato per produrre lubrificanti in grado di sopportare anche alte temperature.

### Ottica

Il fluoruro di litio viene utilizzato nell'ottica specializzata per applicazioni nell'IR, nell'UV e nell'UV sotto vuoto, dato che i suoi cristalli hanno indici di rifrazione molto bassi e buona trasparenza alle radiazioni in un'ampia regione spettrale, anche nel lontano UV.

### Purificazione dell'aria

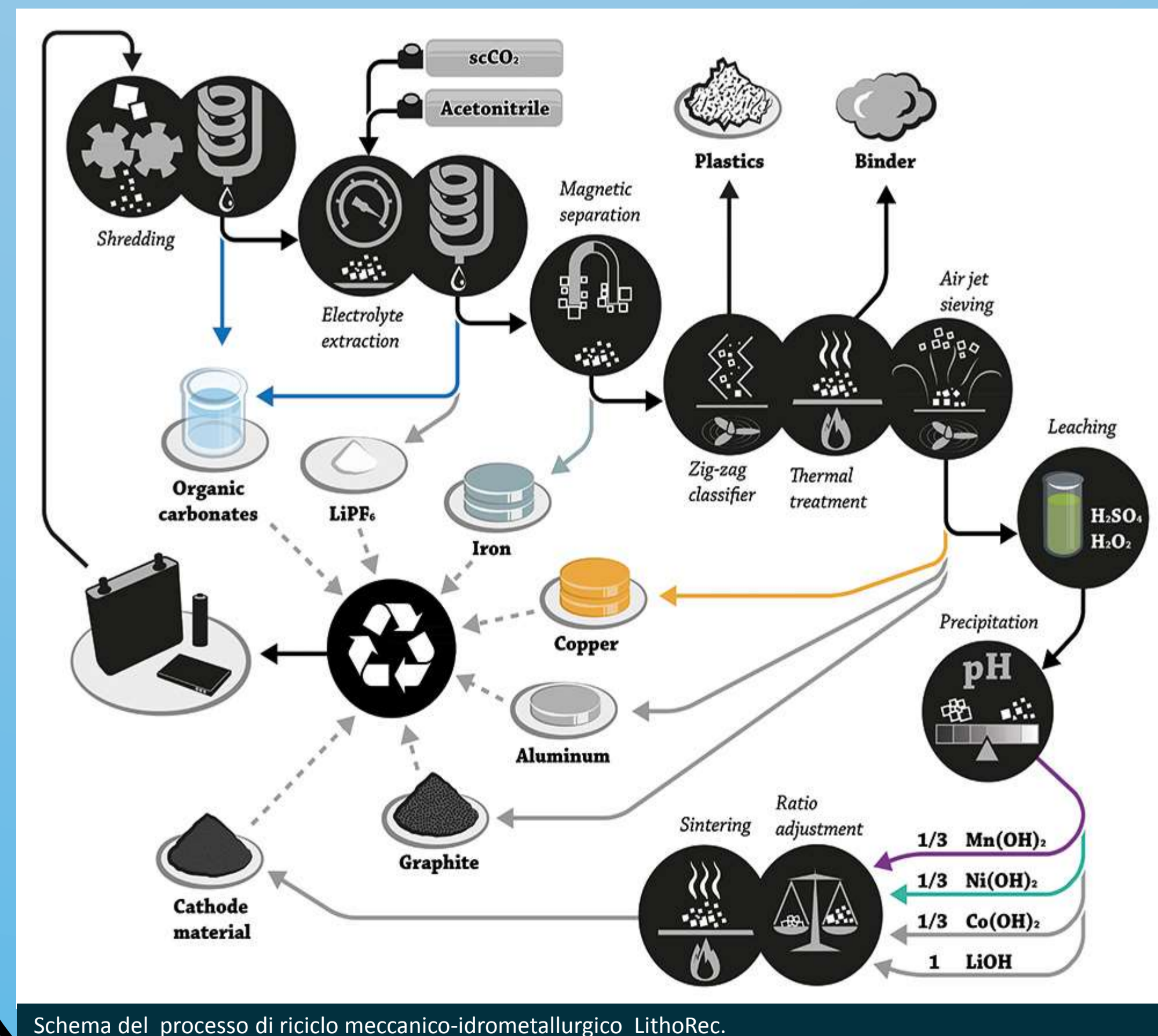
L'idrossido e il perossido di litio sono utilizzati per la rimozione di anidride carbonica nei luoghi chiusi (sottomarini, veicoli spaziali).



Fonte: <https://ilblogdellasci.wordpress.com/tag/batterie-al-litio/>  
<https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information>

## Vantaggi per l'ambiente e riciclo delle batterie al litio

Il passaggio da motori a combustione interna a motori elettrici diminuirebbe l'impatto ambientale delle emissioni correlate all'utilizzo di combustibili fossili. Infatti i motori elettrici hanno un rendimento più alto rispetto ai motori a benzina o diesel oggi montati sulle automobili. Inoltre i gas di scarico prodotti in centrali termoelettriche sarebbero trattati, abbattendo il particolato fine ed eliminando per via catalitica molti altri inquinanti formati durante la combustione. Si eliminerebbe così l'immissione di gas di scarico distribuita dagli autoveicoli sul territorio e in particolare nei centri urbani. Se poi l'energia elettrica provenisse da fonte rinnovabile, si eliminerebbe l'emissione di  $\text{CO}_2$ , uno dei principali gas serra.



Schema del processo di riciclo meccanico-idrometallurgico LithoRec.  
 S. Nowack e M. Winter, Recycling of Lithium Ion Batteries, <https://www.laboratory-journal.com/science/chemistry-physics/recycling-lithium-ion-batteries>

Il processo meccanico-idrometallurgico rappresentato è secondo la direttiva europea che prevede il riutilizzo della maggior parte dei materiali che compongono le batterie al litio.

- 1) Le batterie vengono dapprima separate nelle singole celle che sono successivamente triturate in atmosfera inerte.
- 2) L'elettrolita, che in genere consiste in carbonati lineari e ciclici, evapora in questo step e viene successivamente condensato e raccolto. La parte residua di elettrolita viene estratta con dimetil carbonato (DMC). Si estrae così anche il sale  $\text{LiPF}_6$  (esafluorofosfato di litio), molto costoso, che viene successivamente separato dai carbonati organici.
- 3) I residui ferrosi vengono rimossi mediante separazione magnetica e avviati a riciclo.
- 4) I residui non magnetici sono introdotti in un classificatore a zig-zag dove un getto d'aria li separa in base al peso (plastiche/metalli).
- 5) Un trattamento termico elimina i leganti.
- 6) Un setaccio ad aria compressa favorisce la separazione di rame, alluminio e grafite.
- 7) I residui contenenti litio, cobalto, nichel e manganese vengono portati in soluzione mediante un attacco acido e poi precipitati come idrossidi regolando il pH.
- 8) Tali elementi vengono poi purificati con ulteriori trattamenti metallurgici.

È quindi possibile riutilizzare quasi interamente i materiali provenienti da una batteria al litio esaurita. Inoltre i materiali recuperati sono qualitativamente comparabili con i materiali puri. La rimozione dell'elettrolita e del sale  $\text{LiPF}_6$  è fondamentale non solo per l'efficienza del riciclo, ma anche per l'impatto ambientale, dovuto all'ecotossicità dei composti fluorurati.