



Università degli Studi di Ferrara

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FERRARA

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

Laurea triennale in Chimica

“La Produzione di Batterie Litio-Ione”

Relatore:

Prof. Jusef Hassoun

Laureando:

Luca Benedetti

Matricola:

136201

Indice

1. Batterie Litio-Ione: introduzione	1
1.1 Principio di funzionamento	1
1.2 Componenti di una LIB	1
1.3 Tipologie di LIB	2
2. Il processo di assemblaggio di una LIB.....	2
2.1 Fabbricazione degli elettrodi	3
2.2 Assemblaggio della cella	3
2.3 Finitura della cella	4
3. I maggiori produttori ad oggi.....	4
4. L’impatto ambientale: i fattori da considerare	5
5. I costi di produzione	5
6. L’approvvigionamento dei materiali	6
Litio	6
Cobalto.....	7
Nichel, Manganese e Grafite	7
Riconoscimenti	8
Bibliografia e riferimenti	8

1. Batterie Litio-Ione: introduzione

Le batterie litio-ione (LIB) alimentano la maggior parte dei dispositivi mobili di utilizzo quotidiano e sono le principali fonti di alimentazione per i veicoli elettrici. Vista la loro importanza nella nostra società, gli sviluppatori di questa tecnologia hanno ricevuto il premio Nobel 2019 per la chimica [1].

1.1 Principio di funzionamento

Una batteria è essenzialmente una cella (o un insieme di celle) composta da due elettrodi, connessi ad un circuito elettrico e separati da un elettrolita. Solitamente, tra i due elettrodi viene posto un materiale separatore per impedirne il contatto fisico ed evitare un cortocircuito. La produzione di energia si ha sfruttando il trasferimento di elettroni da anodo a catodo attraverso il circuito esterno, durante una reazione di ossidoriduzione agli elettrodi. Nelle batterie ricaricabili, o secondarie, è possibile far avvenire la reazione inversa con l'ausilio di corrente esterna.

In una batteria litio-ione, la reazione di ossidoriduzione agli elettrodi comporta il processo di intercalazione degli ioni Li^+ all'interno di quest'ultimi. Durante la fase di carica, gli ioni litio, alloggiati all'interno del catodo, migrano verso l'anodo attraverso l'elettrolita. Questo moto di cariche accompagna l'ossidazione di metalli di transizione presenti nel catodo (Co, Ni, Mn) e la riduzione dell'anodo. Tale processo, termodinamicamente sfavorito, genera una certa differenza di potenziale, che viene sfruttata per produrre energia durante la fase di scarica. Ad esempio, [nel sistema \$\text{LiCoO}_2\$ /grafite](#), introdotto da Goodenough nel 1980 [2] e ancora oggi tra i più utilizzati, la migrazione di ioni Li^+ durante la carica causa l'ossidazione di Co(III) a Co(IV) nel catodo e la riduzione della grafite all'anodo. L'elevata tendenza di Co(IV) a ridursi a Co(III) viene sfruttata per la produzione di LIB con una differenza di potenziale di 3.6 V nella cella.

1.2 Componenti di una LIB

Una [batteria litio-ione](#) è composta da quattro componenti: due elettrodi (catodo ed anodo), l'elettrolita ed un separatore. Ai due elettrodi vengono affiancati dei collettori di corrente (alluminio per il catodo e rame per l'anodo) per favorire il moto degli elettroni dalla cella al circuito, evitando che avvengano reazioni indesiderate agli elettrodi.

Il catodo è l'elemento della batteria che presenta più alternative in termine di composizione chimica, tanto che le LIB vengono classificate in base alla composizione del catodo. I catodi più utilizzati nelle batterie al litio-ione sono [LCO, LMO, NCA, NMC, e LFP](#). Il catodo LCO (LiCoO_2) è stato il primo catodo per le LIB prodotto ed è il più venduto ad oggi [3]. Viene impiegato principalmente nei dispositivi elettronici portatili [4], grazie alla sua bassa autoscarica ed elevata densità di energia [5]. I suoi problemi principali sono l'elevato costo del cobalto e la bassa stabilità termica [6]. Il catodo LMO (LiMnO_2) è più economico, sicuro e con durata maggiore del precedente [7]. Viene impiegato nelle batterie per e-bikes, attrezzi elettronici portatili e dispositivi medici [4], tuttavia la ridotta intensità di energia [6] lo rende tra i meno utilizzati nelle batterie commerciali [3]. Il catodo NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) viene impiegato nelle batterie per i veicoli Tesla [4,7]. Ha densità di energia e durata maggiore rispetto a LCO, ma perde notevolmente capacità ad alte temperature [8]. Il catodo NMC ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) è il più utilizzato nelle batterie per veicoli elettrici [4], ma la possibilità di variare le proporzioni tra i suoi componenti chimici lo rende adatto in molti ambiti [9]. Il catodo LFP

(LiFePO₄) possiede elevata sicurezza, durata, basso costo e ridotto impatto ambientale [10]. Tuttavia, l'elevata autoscarica e la bassa energia specifica ne hanno limitato l'utilizzo nelle automobili elettriche; viene comunque largamente impiegato nelle e-bikes [4].

Le tipologie di anodo impiegate maggiormente nelle LIB commerciali sono la grafite e LTO. La grafite, impiegata sotto forma di grafite lamellare, è in grado di ospitare gli ioni litio tra i piani di grafene, mostrando ottima conduttività elettrica ed intercalazione topotattica [7]. Il problema principale è l'esfoliazione durante il funzionamento della batteria [11], limitato dalla formazione di un'interfase solida con l'elettrolita (SEI). L'anodo LTO (Li₄Ti₅O₁₂) possiede elevata stabilità termica, sicurezza e durata [6]. Il suo utilizzo è però limitato a causa dell'elevato costo del titanio e della minore densità di energia rispetto alla grafite.

La soluzione del sale LiPF₆ in solventi organici come EC o DMC, utilizzato fin dall'invenzione della batteria litio-ione [12], è praticamente l'unico elettrolita per le LIB commerciali, vista la sua buona conduttività, inerzia chimica, ampio *range* di voltaggio, l'abilità di passivare il collettore di corrente di alluminio e la [formazione di SEI](#), che impedisce l'esfoliazione della grafite all'anodo [13, 14]. Il problema principale di questo elettrolita è la sua poca sicurezza, essendo altamente tossico e facilmente infiammabile [13,15].

Il separatore nelle batterie LIB è usato essenzialmente per assorbire l'elettrolita e allo stesso tempo impedire il contatto fisico tra i due elettrodi. Ad oggi si usano membrane poliolefiniche, come polietilene e polipropilene, grazie alla loro stabilità meccanica e chimica ed il basso costo [16].

1.3 Tipologie di LIB

Le batterie litio-ione commerciali vengono assemblate in tre geometrie differenti: [cilindriche, prismatiche e "a sacchetto"](#). Le celle cilindriche sono formate da un rivestimento metallico di forma cilindrica, con all'interno una sola cella elettrochimica, formata da anodo, separatore e catodo arrotolati tra di loro. La geometria cilindrica comporta una minor densità di assemblaggio, ma facilita il raffreddamento all'interno del modulo [17]. Anche le celle prismatiche sono formate da anodo, separatore e catodo arrotolati tra loro ed inseriti in un contenitore metallico, questa volta rettangolare. Questa geometria permette una densità di assemblaggio più elevata, ma causa maggiore stress meccanico ai componenti della cella [17]. Le celle "a sacchetto" sono invece formate da lamine di anodo, catodo e separatore inserite in un rivestimento plastico. La loro forma minimalista permette la massima densità di assemblaggio, dunque la massima densità di energia [17]. Purtroppo in queste celle lo sviluppo di gas durante il funzionamento risulta difficile da controllare e sono le meno stabili termicamente, perciò sono necessari sistemi di controllo e strutture di supporto appositi.

2. Il processo di assemblaggio di una LIB

La fabbricazione industriale su larga scala di una batteria litio-ione viene suddivisa in tre fasi: fabbricazione degli elettrodi, assemblaggio e finitura della cella. Per i dettagli dei vari passaggi verrà seguita la [descrizione](#) fornita dall'Università Tecnica di Aquisgrana in collaborazione con l'Associazione di Ingegneria Meccanica Tedesca (VDMA) [18].

2.1 Fabbricazione degli elettrodi

Il primo step è la miscelazione dei materiali attivi degli elettrodi con leganti ed additivi: inizialmente si esegue una miscelazione a secco (*dry mixing*), per poi aggiungere il solvente (*wet mixing*). I solventi più utilizzati sono NMP, THF ed acqua. Quest'ultima è più economica e meno inquinante [19], ma presenta complicazioni nella fase successiva di rivestimento [20, 21]. Solitamente, per la miscelazione vengono impiegati shear mixers, come i *mixers* planetari o le turbine *Rushtone* [22]. I tempi di miscelazione vanno da 15 minuti a 5 ore, con temperature di lavoro tra 20° a 40°C. L'impasto ottenuto, approssimabile ad una sospensione colloidale [23], viene fatto rivestire su di un foglio di collettore di corrente (alluminio/rame per catodo/anodo). Il rivestitore maggiormente impiegato è lo *slot-die coater* [24] e si opera con una velocità di 35-80 m/min. Alla fine del processo, il rivestimento è controllato tramite calibrazione laser [25] e radiografia a raggi X [26]. Il foglio rivestito va successivamente essiccato per allontanare il solvente di miscelazione. Il processo di essiccamento avviene in continuo, con il foglio di rivestito trasportato attraverso una serie di forni a diversa temperatura (50°-60°C) tramite rulli o galleggiamento su flussi di aria calda. In seguito, dopo aver scaricato staticamente l'elettrodo, si passa alla fase di calandratura, dove il foglio rivestito viene pressato tramite una coppia di rulli rotanti per ottenere lo spessore desiderato, il quale viene controllato a fine processo tramite calibrazione laser. La compressione dell'elettrodo serve inoltre a ridurre la perdita di capacità ed a diminuire la resistenza ohmica [27, 28]. Eseguita la calandratura, i fogli vengono tagliati tramite lamine rotanti in fogli più piccoli, chiamati rotoli "figlia". Quest'ultimi vengono poi puliti con spazzole e getti d'aria, arrotolati e posti per 12-30 ore in forni sottovuoto tra i 50-150°C per un'ultima essiccazione.

2.2 Assemblaggio della cella

Questa fase del processo dipende dalla geometria della cella. Nel caso delle celle "a sacchetto", i rotoli "figlia" vengono separati in lamine sottili tramite punzoni taglienti della forma desiderata. Le lamine vengono poi impilate all'interno del separatore, il quale è un lungo nastro, a cui viene data la forma di Z e nelle cui anse vengono inserite le lamine di elettrodo (*Z-folding*). Per una singola cella sono necessari all'incirca due minuti. Successivamente, le estremità dei collettori di corrente vengono saldate in due linguette (i poli della batteria) e la cella viene posta nel rivestimento, solitamente un film di alluminio, poliammide o polipropilene. Il rivestimento viene sigillato solo su tre lati, poiché dal quarto lato verrà inserito l'elettrolita. Il riempimento della cella con l'elettrolita avviene con un ago per dosaggi ad alta precisione e, tramite l'applicazione di basse pressioni con gas inerte e/o sottovuoto, si sfrutta la capillarità dell'elettrolita per un riempimento omogeneo della cella. Nel caso di celle prismatiche e cilindriche, invece, i rotoli "figlia" non vengono tagliati, ma avvolti assieme a due nastri di separatore attorno ad un mandrino (celle prismatiche) o un perno centrale (celle cilindriche). Le celle avvolte vengono poi inserite in contenitori metallici della forma opportuna, e le linguette dei collettori di corrente vengono saldate ai poli della batteria. Successivamente, tramite ago ad alta precisione, viene inserito l'elettrolita, lo si distribuisce omogeneamente tramite basse pressioni e/o vuoto e ed il rivestimento viene chiuso ermeticamente.

2.3 Finitura della cella

Le celle assemblate devono essere caricate e rese funzionanti. Per le celle “a sacchetto” è possibile una fase di pressatura tramite rulli, che evita la formazione di zone elettrochimicamente inattive e permette il raggiungimento della massima capacità di cella. Successivamente tutte le celle vengono poste in appositi scaffali e collegate alla rete elettrica tramite perni di tensione a molla. In questa fase avvengono le prime fasi di carica/scarica, e la cella viene portata ad uno stato di carica intorno all’80%. Il processo può durare fino a 24 ore ed è di fondamentale importanza per la formazione dell’interfase solida tra elettrolita ed elettrodo (SEI). Le celle “a sacchetto”, durante le prime fasi di carica/scarica, sono soggette ad un forte sviluppo di gas interno. Quest’ultimo viene raccolto in apposite sacche del rivestimento, chiamata “*gas bag*”, la quale vengono bucate in una camera sottovuoto ed il gas viene aspirato via. Le sacche vengono rimosse e le celle vengono nuovamente sigillate. Eventuali estremità sporgenti vengono ripiegate ed incollate per ridurre le dimensioni della cella. In seguito tutte le celle vengono poste in apposite torri di invecchiamento per un periodo che può arrivare alle tre settimane, dove vengono monitorate e controllate le caratteristiche e prestazioni delle celle. Se non si hanno grosse variazioni nelle proprietà, le celle si considerano completamente funzionanti e possono essere vendute, trasportate e/o assemblate in moduli.

3. I maggiori produttori ad oggi

All’inizio del 2019 la capacità produttiva mondiale di batterie litio-ione ammontava a 316 GWh, dei quali il 73% prodotti in Cina, seguita dagli Stati Uniti con il 12% (dati *BloombergNEF* [29]). Il mercato asiatico è da sempre il leader del settore: nel 2015 Cina, Giappone e Corea controllavano assieme l’88% della capacità produttiva mondiale [30] e buona parte dei processi produttivi dei materiali necessari alla costruzione di una batteria litio-ione [31]. Il loro dominio nel settore è da ricollegare ad una forte partnership tra stato ed industria, che ha permesso un rapido sviluppo grazie ad investimenti, incentivi, riduzione di tasse e controlli sulle esportazioni [32,33]. La produzione statunitense di LIB è aumentata notevolmente negli ultimi anni, portando gli USA dal quarto al secondo posto tra i paesi produttori. Gran parte del merito va sicuramente a Tesla e alle sue “*Gigafactories*”, grossi impianti produttivi per le batterie dei suoi veicoli elettrici. Infatti, l’89% dei 24.8 GWh prodotti [nel 2016](#) in territorio statunitense erano destinati al settore dell’auto elettrica [32]. Nello stesso anno, l’Unione Europea deteneva solamente l’1.6% della capacità produttiva mondiale. Gli investimenti di grandi colossi del settore in impianti nel Vecchio Continente e l’attuazione di politiche per favorire la produzione di LIB in Europa hanno portato il contributo europeo al 3% della capacità produttiva mondiale nel 2018 [34]. Secondo gli analisti, questo trend di crescita porterà l’Unione Europea a superare la produzione USA per la fine del 2023 [35].

Per quanto riguarda le principali compagnie produttrici, nel 2019 le [cinque migliori](#) erano LG Chem, CATL, BYD CO., Panasonic e Tesla [36]. Anche in questo caso il dominio asiatico è piuttosto evidente. Tesla è infatti l’unica compagnia occidentale in grado di competere con i colossi asiatici, in quanto leader indiscussa nella produzione e vendita di automobili elettriche e proprietaria, assieme a Panasonic, della “*Gigafactory*” [con maggior capacità produttiva al mondo](#) [36,37].

4. L'impatto ambientale: i fattori da considerare

Calcolare gli effetti sull'ambiente della produzione di batterie litio-ione è una sfida abbastanza complessa, viste le molte variabili di cui tenere conto. Infatti, il processo produttivo di una LIB richiede l'utilizzo di una ventina di materiali differenti, i quali hanno bisogno di vari processi di raffinazione e trattamenti ad hoc per l'impiego elettrochimico [38]. Molte fasi della produzione, inoltre, avvengono in luoghi diversi e la scelta del mix energetico, inteso come fonte di energia utilizzata per l'alimentazione dei macchinari, è fondamentale per un'analisi accurata, soprattutto se si tratta di processi intensivi [39]. Ovviamente il trasporto dei materiali ed i processi chimici possono avvenire in vari modi, i quali avranno un'incidenza diversa sull'impatto ambientale. A parità di fonte di energia, un'elevata influenza sull'impatto ambientale è data dalla geometria e dalla composizione della cella. Differenti configurazioni, infatti, portano ad una quantità di emissioni di gas serra per kWh diverse [40], con le celle "a sacchetto" meno impattanti rispetto a celle cilindriche della medesima composizione. Anche le caratteristiche della batteria, come durata, efficienza e densità di carica, hanno effetti sulla quantità di emissioni di gas serra per kWh di LIB. Uno studio del 2017 [41], che ha raccolto i dati provenienti da 79 indagini sull'impatto ambientale di diverse batterie litio-ione, evidenzia come una durata elevata della batteria sia un fattore essenziale per una bassa impronta ecologica. Uno studio del 2019 [42], riguardante le batterie litio-ione per l'immagazzinamento di energia domestico, mostra invece come un'alta frequenza di cicli abbassi notevolmente la quantità di emissioni di kWh, passando dai 40-80 gCO_{2eq}/kWh per un ciclo al giorno ai 20-60 gCO_{2eq}/kWh raddoppiando la frequenza. Come menzionato in precedenza, la scelta del mix energetico utilizzato nel processo produttivo è un fattore determinante per l'impatto ambientale di una LIB, il quale dipende a sua volta dal Paese di produzione. Un'analisi del 2019 [43], infatti, mostra come ci sia una [proporzionalità diretta](#) tra l'impatto causato dalla produzione di energia in un Paese e quello della produzione di una batteria nel suo territorio: più inquinante è la produzione di energia, maggiore sarà l'impatto ambientale della batteria. Ad esempio, la [produzione di batterie LFP, NMC e LMO](#) in Paesi dove l'energia proviene principalmente da combustibili fossili è molto più inquinante rispetto alla produzione delle medesime batterie in Paesi che utilizzano fonti alternative [44]. Inoltre, in un Paese dove si utilizzano fonti energetiche molto inquinanti la produzione di energia incide per il 60% sull'impatto ambientale di una LIB, mentre in Paesi dove le fonti energetiche sono meno impattanti l'influenza maggiore deriva dai materiali utilizzati [43]. Un altro fattore da considerare è la produzione su larga scala di LIB. Infatti, aumentare il volume produttivo di un impianto industriale permette di ridurre la quantità di emissione per kWh prodotto. Tale differenza si nota soprattutto per impianti di medio-piccole dimensioni, mentre raddoppiare la capacità produttiva di un impianto da 17 GWh/anno a 35 GWh/anno riduce solo del 6% le emissioni per kWh prodotto [43].

5. I costi di produzione

Il costo di produzione di una LIB viene espresso in termini di costo medio necessario per produrre un kWh e, come nel caso dell'impatto ambientale, le variabili da considerare nel calcolo sono molteplici. Il modello più utilizzato per il calcolo del costo di una batteria al litio-ione è il *BatPaC (Battery and Performance Cost Model)* [45]. Introdotto nel 2011 dall'*Argonne National Laboratory* [46], questo modello permette di valutare

il costo di diversi designs e materiali di una LIB a partire da dati di laboratorio. I costi sono divisi in costi variabili e fissi: i primi comprendono principalmente l'acquisto di materiali ed il lavoro, mentre i secondi si dividono in *GSA (generals, sales and administration)*, ricerca e sviluppo ed ammortamento (edifici e macchinari). Il modello però non include i costi derivanti dai processi di produzione e raffinazione delle materie prime, e per questo motivo sono nati altri modelli di costo ad hoc focalizzati principalmente su parti del processo produttivo, invece che sul costo totale [45]. Gli studi eseguiti su varie tipologie di LIB mostrano una forte [diminuzione dei costi negli anni](#) e, tra il 2018 ed il 2019, il costo di produzione medio di una batteria era stimato essere tra i 100 e 150 USD/kWh [45]. Questa tendenza alla diminuzione si riflette anche sul [prezzo di vendita](#) delle batterie litio-ione [47]. Tra i vari fattori che influenzano il costo totale di una batteria, il costo dei materiali è sicuramente uno dei più importanti. Uno studio del 2019, sul calcolo del costo di una LIB con focus sui materiali attivi del catodo [48], mostra come l'alta volatilità del prezzo delle materie prime incida notevolmente sul costo di questi ultimi. Infatti, tra il 2017 ed il 2018 il costo medio per un catodo NMC è [aumentato del 40-60%](#), a causa dell'aumento del prezzo del cobalto, passato da 35 a 95 USD/kg. Una produzione su larga scala di batterie al litio-ione è in grado di ammortizzare maggiormente il [costo dei materiali per cella](#). Aumentando il volume produttivo, inoltre, si riduce anche l'effetto di manodopera, ricerca e sviluppo, *GSA* ed ammortamento sul costo di produzione di una cella [43], ma ciò comporta un maggior acquisto di materiali e ad una loro maggiore incidenza sul costo finale. In generale, il costo della manodopera ha poca influenza sul costo totale, poiché la quasi totalità dei processi produttivi è automatizzata [43]. Tuttavia, ciò comporta investimenti elevati in termini di macchinari ed equipaggiamento, i quali devono essere in grado di sostenere una produzione elevata con precisione ed efficienza. Si stima, infatti, che l'avvio di un'attività produttiva da 4 GWh/anno richieda investimenti da almeno 200-300 milioni di euro [18]. Ad esempio, la *Gigafactory 1* in Nevada (USA), in grado di produrre fino 35 GWh/anno, è costata a Tesla e Panasonic 5 miliardi di dollari, il che porta ad un costo specifico di 142 \$/kWh [31].

6. [L'approvvigionamento dei materiali](#)

La richiesta sul mercato di batterie litio-ione è in rapido aumento. Si stima, infatti, che nel 2026 la capacità produttiva mondiale dovrà raggiungere [livelli sei volte superiori](#) rispetto a dieci anni prima per poter sostenere la richiesta del mercato, in particolar modo quello dei veicoli elettrici [49]. Se dal piano industriale la sfida sembra essere sostenibile, il problema principale per una produzione così elevata risiede nella disponibilità di materie prime e nel garantirsi una catena di approvvigionamento sicura e stabile.

Litio

Con la rapida espansione negli ultimi anni del mercato delle LIB, il litio utilizzato per scopi elettrochimici è passato dal 35% nel 2015 al 65% nel 2019/20 del litio estratto globalmente [50]. La forte richiesta per la produzione di batterie ha stimolato la ricerca di nuove fonti e riserve, a tal punto che la stima sulla sua disponibilità è raddoppiata rispetto a quella di dieci anni fa [51]. Ad oggi, si stima che le riserve di litio disponibili nel mondo ammontino a 17 milioni di tonnellate [50]. Nonostante l'elevata disponibilità di litio in argille ed acqua marina, le uniche fonti economicamente sostenibili sono le salamoie ed i minerali. Le prime

si trovano principalmente in Sud America, in una zona denominata “Triangolo del Litio” tra Cile, Argentina e Bolivia. Questi tre stati sudamericani, assieme alla Cina, detengono il 70% delle riserve di salamoie di litio nel mondo [51]. Il litio minerale, invece, viene estratto principalmente in Australia, la quale è anche la maggiore produttrice di litio al mondo [50]. In generale, si ritiene che le riserve di litio siano in grado di sostenere l’elevato aumento della richiesta, soprattutto per il mercato dei veicoli elettrici [52]. Tuttavia, non è da escludere una possibile carenza temporanea, derivate dall’incapacità nell’estrazione e raffinazione di quantità necessarie a soddisfare la richiesta dell’industria nell’immediato futuro [53]. Questa problematica riguarda soprattutto i Paesi dipendenti dalle importazioni, primi fra tutti gli stati asiatici [54]. Molte compagnie orientali, infatti, hanno stretto accordi ed iniziato *joint venture* con le principali compagnie minerarie e produttrici di litio, in modo tale da garantirsi una catena di approvvigionamento continua, sicura e diversificata [36, 50].

Cobalto

Il cobalto, oltre agli impieghi nelle superleghe, magneti e catalizzatori, ha un grande mercato nella produzione di batterie ricaricabili. L’utilizzo in quest’ultimo settore, infatti, è quasi il 50% del cobalto prodotto globalmente [55]. Le sue riserve disponibili ammontano a 7 milioni di tonnellate, il 50% delle quali è collocato nella Repubblica Democratica del Congo, seguita dall’Australia con il 17% [56]. La RDC è anche il primo Paese produttore di cobalto (70% del cobalto prodotto mondialmente), mentre la Cina è lo stato leader nella raffinazione (46% del cobalto raffinato nel mondo), di cui più dell’80% è destinato alla produzione di batterie ricaricabili [50]. La produzione di cobalto è fortemente legata alle industrie di nichel e rame, di cui è il principale sottoprodotto, e la sua disponibilità dipende dal mercato di questi due metalli [57]. Tuttavia, l’elevato prezzo del cobalto rende economicamente vantaggiosa la sua co-estrazione per le compagnie minerarie [58]. La difficoltà maggiore nella sua catena di approvvigionamento risiede nella produzione centralizzata principalmente in un unico Paese, la Repubblica Democratica del Congo, con il conseguente aumento incontrollato dei prezzi [59]. L’elevata richiesta, infatti, aveva portato ad un aumento del 300% del prezzo sul mercato tra il 2017 ed il 2018 [48,60]. Tuttavia, nel 2019 si è assistito ad una sensibile diminuzione, grazie ad un maggior numero di fornitori e ad un progressivo cambio verso batterie a ridotto contenuto di cobalto [61]. Per ridurre i rischi legati alla catena di approvvigionamento del cobalto, il governo cinese ha avviato una campagna di investimenti nelle attività minerarie sul suolo africano, arrivando a controllare il 29% della produzione mineraria [62]. L’Unione Europea, invece, già nel 2010 aveva classificato il cobalto come “materia prima critica” [63]. La sua strategia è cercare di dipendere il meno possibile dal cobalto congolese, con solo il 7% del cobalto importato proveniente dalla RDC [48]. Il principale fornitore per l’UE è la Russia con il 91% del cobalto importato, ma il vero vantaggio per l’Europa nella catena di approvvigionamento è la raffinazione all’interno dei propri confini, soprattutto in Finlandia, la quale produce il 23% del cobalto raffinato al mondo [56].

Nichel, Manganese e Grafite

Il mercato del nichel, da sempre legato all’industria dell’acciaio inossidabile, ha subito una recente crescita grazie al suo impiego nelle batterie litio-ione [64]. Per scopi elettrochimici, è possibile utilizzare solamente

nichel di Classe 1, con purezza superiore al 99.8%, la cui produzione è economicamente vantaggiosa solo da minerali di solfato di nichel [51]. Il nichel non è considerato un materiale critico come il cobalto, tuttavia non si può escludere che in futuro si presentino le medesime problematiche. Infatti, nonostante la produzione di nichel sia meno centralizzata di quella del cobalto, anch'essa potrebbe essere localizzata in poche aree geografiche, come Filippine ed Indonesia [65]. Inoltre, la sua produzione è associata ad un elevato costo in termini di impatto ambientale, a causa dell'elevato inquinamento prodotto nelle aree di estrazione e raffinamento [66].

Come nel caso del nichel, anche il mercato del manganese è legato principalmente all'industria dell'acciaio (90% del manganese prodotto), seguita dall'impiego nella produzione di batterie [67]. Le sue riserve disponibili si stima ammontino a 690 milioni di tonnellate e sono collocate principalmente in Sudafrica, Australia ed India [68], mentre i processi di raffinazione hanno sede principalmente in Ucraina e Cina. L'elevata disponibilità ha permesso al prezzo del metallo di mantenersi stabile e basso negli anni. Per questo motivo non viene considerato un materiale critico nella catena di approvvigionamento [48].

La grafite lamellare, materiale più utilizzato attualmente per la produzione dell'anodo, deriva da processi estrattivi dalla grafite naturale o di sintesi. Il mercato produttivo è dominato dalla Cina, la quale nel 2019 deteneva più del 60% della produzione di grafite naturale, con il 60% della quale rivolto alla produzione di grafite lamellare. La grafite naturale è tuttavia presente in abbondanza sulla crosta terrestre ed il processo estrattivo non presenta molte difficoltà. Per questo motivo non vi è grande preoccupazione sul costo né sul rischio di un mercato fortemente centralizzato in pochi Paesi [52]. Inoltre, vi è la possibilità di una produzione tramite processi sintetici. Si tratta però di un procedimento ancora molto dispendioso in termini energetici, con costi dieci volte superiori rispetto alla produzione da grafite naturale [50].

Riconoscimenti

Questo elaborato si inquadra nell'ambito di un progetto di collaborazione tra il Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università degli Studi di Ferrara e l'associazione MOTUS-E.

Bibliografia e riferimenti

1. *Press Release: The Nobel Prize in Chemistry 2019*, NobelPrize.org, Nobel Media AB 2020, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/> (ultima visita: 26/06/2020)
2. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman J., Goodenough J. B., *Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density*, Materials Research, Bulletin 15, 1980, p. 783-789, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
3. Li M., Lu J., Chen Z., Amine K., *30 Years of Lithium-Ion Batteries*, Adv. Mater., 2018, 30, 1800561, Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
4. Zubi G., Dufo-López R., Carvalho M., Pasaoglu G., *The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 89, p. 292-308, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>
5. Du Pasquier A., Plitz I., Menocal S., Amatucci G., *A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications*, J. Power Sources, 2015, 115, p. 171-178, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00718-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00718-8)
6. Doughty D. H., Roth E. P., *A General Discussion of Li Ion Battery Safety*. Electrochem. Soc. Interface, 2012, 21, doi: <https://doi.org/10.1149/2.F03122if>
7. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G., *Li-ion battery materials: present and future*, Materials Today, 2015, 18, p. 252-264, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
8. Itou Y., Ukyo Y., *Performance of LiNiCoO₂ materials for advanced lithium-ion batteries*, J. Power Sources, 2005, 146, p. 39-44, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.091>

9. Yoo G. W., Jang B. C., Son. J. T., *Novel design of core shell structure by NCA modification on NCM cathode material to enhance capacity and cycle life for lithium secondary battery*, *Ceram. Int.*, 2015, 41, p. 1913-1916, Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.077>
10. Hannan M.A., Hoque M. M., Hussain A., Yusof Y., Ker P. J., *State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations*, *IEEE Access*, 2018, 6, p. 19362-19378, doi: <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2817655>
11. Aurbach D., Markovsky B., Weissman I., Levi E., Ein-Eli Y., *On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries*, *Electrochem. Acta*, 1999, 45, p. 67-86, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00194-2)
12. Nishi Y., *Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future*, *J. Power Sources*, 2001, 100, p. 101–106, doi: [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(01\)00887-4](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(01)00887-4)
13. Kalhoff J., Eshetu G. G., Bresser D., Passerini S., *Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives*, *ChemSusChem*, 2015, 8, p. 2154-2175, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201500284>
14. An S. J., Li J., Daniel C., Mohanty D., Ngpure S., Wood III D. L., *The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling*, *Carbon*, 2016, 105, p 52-76, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>
15. Duan J., Tang X., Dai H., Yang Y., Wu W., Wei X., Huang Y., *Building Safe Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: A Review*, *Electrochem. Energy Reviews*, 2019, 3, p. 1-42, doi: <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00060-4>
16. Heiskanen S. H., Kim J., Lucht B. L., *Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries*, *Joule*, 2019, 3, p. 2322-2333, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>
17. Maiser E., *Battery packaging - Technology review*, *AIP Conference Proceedings*, 2014, 1597, p. 204-218, doi: <https://doi.org/10.1063/1.4878489>
18. Heimes H. H., Lienemann C., Locke M., Offemanns C., Michaelis S., Rahimzei E., *Lithium-Ion Battery Cell Peoduction Process*, *ResearchGate*, 2029, [pdf](#)
19. Wood D. L., Quass J. D., Li J., Ahmed S., Ventola D., Daniel C., *Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP*, *Dry Technol.*, 2018, 36, p. 234–244, doi: <https://doi.org/10.1080/07373937.2017>
20. Doberdo I., Löffler N., Laszczynski N., Cericola D., Penazzi N., Bodoardo S., Kim G. T., Passerini S., *Enabling aqueous binders for lithium battery cathodes – carbon coating of aluminum current collector*, *J. Power Sources*, 2014, 248, p. 1000–1006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.039>
21. Kuenzel M., Bresser D., Diemant T., Carvalho D. V., Kim G. T., Behm R. J., Passerini S., *Complementary strategies toward the aqueous processing of High-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ lithium-ion cathodes*, *ChemSusChem*, 2018, 11, p. 562–573, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201702021>
22. Adachi N., Hashiba M., Sakurada O., *Rheological properties of slurries prepared using a planetary mixer*, *Ceram. Int.*, 2014, 30, p. 1055–1058, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.008>
23. Mewis J., Wagner N., *Colloidal Suspension Rheology*, prima ed., Cambridge University Press, 2012 [[Cross Ref](#)]
24. Hawley W. B., Li J., *Electrode manufacturing for lithium-ion batteries—Analysis of current and next generation processing*, *J. Energy Storage*, 2019, 25, 100862, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100862>
25. Mohanty D., Li J., Born R., Maxey L. C., Dinwiddie R. B., Daniel C., Wood III D. L., *Non-destructive evaluation of slot-die-coated lithium secondary battery electrodes by in-line laser caliper and ir thermography methods*, *Anal. Methods*, 2014, 6, p. 674–683, doi: <https://doi.org/10.1039/c3ay41140k>
26. Etienneble A., Besnard N., Adrien J., Tran-Van P., Gautier L., Lestriez B., Maire E., *Quality control tool of electrode coating for lithium-ion batteries based on X-ray radiography*, *J. Power Sources*, 2015, 298, p. 285–291, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.030>
27. Shim J., Striebel K. A., *Effect of electrode density on cycle performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium-ion batteries*, *J. Power Sources*, 2003, 119–121, p. 934–937, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00235-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00235-0)
28. Aurbach D., Markosvky B., Weissman I., Levi E., Ein-Eli Y., *On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries*, *Electrochim. Acta*, 1999, 45, p. 67–86, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00194-2)
29. Dapier R., *Why China Is Dominating Lithium-Ion Battery Production*, *Forbes*, 2019, <https://www.forbes.com/sites/rpapier/2019/08/04/why-china-is-dominating-lithium-ion-battery-production/#4faf63063786> (ultima visita: 27/06/2020)
30. Lebedeva N., Di Persio F., Boon-Brett L., *Lithium-ion battery value chain and related opportunities for Europe*, *JRC*, 2016, [pdf](#)
31. Steen M., Lebdeva N., Di Persio F., Boon-Brett L., *EU Competitiveness in Advanced Li-ion Batteries for E-Mobility and Stationary Storage Applications –Opportunities and Actions*, *JRC*, 2016, [pdf](#)
32. Mayyas A., Steward D., Mann M., *The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries*, *Sustainable Materials and Technologies*, 2018, 17, e00087, doi: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00087>
33. Patil P. G., *Developments in Lithium-Ion Battery Technology in the Peoples Republic of China*, *ANL*, 2008, [pdf](#)
34. JRC, *Lithium-ion batteries for mobility and stationary storage applications*, 2018, [pdf](#)
35. IEEFA, *Analysts see Europe passing U.S. in battery storage installation by 2023*, 2019, link: <https://ieefa.org/analysts-see-europe-passing-u-s-in-battery-storage-installation-by-2023/> (ultima visita: 28/06/2020)
36. Cooke P., *Gigafactory Logistics in Space and Time: Tesla's Fourth Gigafactory and Its Rivals*, *Sustainability*, 2020, 12, 2044; doi: <https://doi.org/10.3390/su12052044>
37. Benchmark Mineral Intelligence, *Who is Winning the Global Lithium Ion Battery Arms Race?*, 2019, link: <https://www.benchmarkminerals.com/who-is-winning-the-global-lithium-ion-battery-arms-race/> (ultima visita: 01/07/2020)
38. *Analysis of the Climate Impact of Lithium-Ion Batteries and How to Measure It*, *Transport & Environment*, 2019, Belgium, [pdf](#)

39. Emilson E., Dahllöf L., *Lithium-Ion Vehicle Battery Production*, IVL, Swedish Environmental Research Institute, 2019, Sweden, [pdf](#)
40. Ciez R. E., Whitacre J. F., *Examining different recycling processes for lithium-ion batteries*. Nat. Sustain., 2019, 2, p. 148–156, doi: <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0222-5>
41. Peters J. F., Baumann M., Zimmermann B., Braun J., Weil M., *The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67, p. 491–506, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.039>
42. Le Varlet T., Schmidt O., Gambir A., Few S., Staffell I., *Comparative life cycle assessment of lithium-ion battery chemistries for residential storage*, Journal of Energy Storage, 2020, 28, 101230, doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101230>
43. Philippot M., Alvarez G., Ayerbe E., Van Mierlo J., Messagie M., *Eco-Efficiency of a Lithium-Ion Battery for Electric Vehicles: Influence of Manufacturing Country and Commodity Prices on GHG Emissions and Costs*, Batteries, 2019, 5, 23, doi: <https://doi.org/10.3390/batteries5010023>
44. Hao H., Mu Z., Jiang S., Liu Z., Zhao F., *GHG Emissions from the Production of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles in China*, Sustainability, 2017, 9, 504, doi: <https://doi.org/10.3390/su9040504>
45. Duffner F., Wentker M., Greenwood M., Leker J., *Battery cost modeling: A review and directions for future research*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 127, 109872, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109872>
46. Nelson P., Gallagher K., Bloom I., Dees D., *Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles*, ANL, 2011, doi: <https://doi.org/10.2172/1027714>
47. Henze V., *Battery Pack Prices Fall As Market Ramps Up With Market Average At \$156/kWh In 2019*, BloombergNEF, 2019, link: <https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-fall-as-market-ramps-up-with-market-average-at-156-kwh-in-2019/> (ultima visita: 01/07/2020)
48. Wentker M., Greenwood M., Leker J., *A Bottom-Up Approach to Lithium-Ion Battery Cost Modeling with a Focus on Cathode Active Materials*, Energies, 2019, 12, 504, doi: <https://doi.org/10.3390/en12030504>
49. Jaffe S., *Vulnerable Links in the Lithium-Ion Battery Supply Chain*, Joule, 2017, 1, p. 225-228, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.021>
50. U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2020*, doi: <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
51. Stampatori D., Raimondi P.P., Noussan M., *Li-Ion Batteries: A Review of a Key Technology for Transport Decarbonization*. Energies 2020, 2020, 13, 2638, doi: <https://doi.org/10.3390/en13102638>
52. Olivetti E. A., Ceder G., Gaustad G. G., Fu X., *Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals*, Joule, 2017, p. 229-243, doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>
53. Kushnir D., Sandén B. A., *The time dimension and lithium resource constraints for electric vehicles*, Resource Policy, 2012, p. 93-103, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2011.11.003>
54. Sun X., Hao H., Zhao F., Liu Z., *Tracing global lithium flow: A trade-linked material flow analysis*, Resources, Conservation and Recycling, 2017, 124, p. 50-61, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.04.012>
55. Cobalt Institute, link: <https://www.cobaltinstitute.org/lithium-ion-batteries.html> (ultima visita: 28/06/2020)
56. Schüler D., Dolega, P., Degreif S., *Social, Economic and Environmental Challenges in Primary Lithium and Cobalt Sourcing for the Rapidly Increasing Electric Mobility Sector*, European Policy Brief, 2018, [pdf](#)
57. Shedd K., McCullough E., Bleiwas D., *Global trends affecting the supply security of cobalt*, Min. Eng., 2017, 69, 37–42, [pdf](#)
58. Gunn G., *Critical Metals Handbook*, Wiley, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/9781118755341>
59. Alves Dias P., Blagoeva D., Pavel C., Arvanitidis N., *Cobalt: Demand-Supply Balances in the Transition to Electric Mobility*, JRC, 2018, doi: <http://dx.doi.org/10.2760/97710>
60. Sharova V., Wolff P., Konersmann B., Ferdinand F., Robert S., Markus H., *Evaluation of Lithium-Ion Battery Cell Value Chain*, Working Paper Forschungsförderung 168, 2020, [pdf](#)
61. Sanderson H., *Huayou's profits tumble on cobalt prices collapse*, Financial Times, 2019, link: www.ft.com/content/80f906d6-6a5d-11e9-80c7-60ee53e6681d (ultima visita: 28/06/2020)
62. Gulley A. L., McCullough E. A., Shedd K. B., *China's domestic and foreign influence in the global cobalt supply chain*, Resource Policy, 2019, 62, p. 317-323, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.03.015>
63. European Commission Ad-Hoc Working Group, *Report on Critical Raw Materials for the EU*, 2014, [pdf](#)
64. Bernhart W., *Electromobility: Key Raw Material Nickel is in Short Supply*, Roland Berger, 2019, link: <https://www.rolandberger.com/en/Point-of-View/Electromobility-Key-raw-material-nickel-is-in-short-supply.html> (ultima visita: 28/06/2020)
65. Lazenby H., *RNC's Mark Selby Dispels Myths Regarding Nickel Demand as New EV Markets Beckon*, Mining Weekly, 2018, link: https://www.miningweekly.com/article/rncs-mark-selby-dispels-myths-regarding-nickel-demand-as-new-ev-markets-beckon-2018-03-14/rep_id:3650 (ultima visita: 28/06/2020)
66. Opray M., *Nickel Mining: The Hidden Environmental Cost of Electric Cars*, The Guardian, 2017, link: <https://www.theguardian.com/sustainable-business/2017/aug/24/nickel-mining-hidden-environmental-cost-electric-cars-batteries> (ultima visita: 28/06/2020)
67. Boubou W., *Manganese: No Longer Just an Input on Steel*, The Assay, 2019, link: <https://www.theassay.com/technology-metals-edition-insight/manganese-no-longer-just-an-input-on-steel/> (ultima visita: 28/06/2020)
68. European Commission, *Report on Raw Materials for Battery Applications*, 2018, [pdf](#)