



PIER PAOLO PROSINI^a, MARGHERITA MORENO^a,
GIOVANNI BATTISTA APPETECCHI^b

ENEA, Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile
Centro Ricerche Casaccia, S. Maria di Galeria (Roma)

^aUnità Tecnica DTE-PCU-SPCT

^bUnità Tecnica SSPT-PROMAS-MATPRO

gianni.appetecchi@enea.it

LA VALUE CHAIN DELLE BATTERIE AL LITIO IN ENEA

Dagli anni Ottanta, ENEA conduce programmi/progetti nel settore dei sistemi di accumulo elettrochimico dell'energia, in particolare batterie al litio, in collaborazione con università, enti di ricerca e industrie (nazionali e straniere). Il presente articolo illustra le attività, i progetti e la "value chain" in ENEA nell'ambito dei sistemi al litio.

L'accumulo elettrochimico rappresenta un punto cardine nella transizione energetica che i Paesi maggiormente industrializzati, come l'Italia, stanno attraversando. Tale transizione vede il progressivo distacco da un'economia basata sui combustibili fossili a favore di una combinazione integrata di differenti tipologie di energie rinnovabili sia per applicazioni stazionarie che per autotrazione. L'ENEA è impegnata in questo percorso da diversi anni, accompagnando il Paese nello sviluppo e nell'adozione di tecnologie energetiche sostenibili. In particolare, l'Agenzia svolge un ruolo di primo piano sul tema dell'accumulo elettrochimico, con attività che coprono l'intera catena del valore: l'attenzione è rivolta non solo ai temi della sostenibilità e dell'economia circolare, ma anche a garantire il giusto posizionamento della filiera italiana delle batterie in Europa. Le attività di ricerca sulle batterie al litio - che ad oggi rappresentano la tecnologia di elezione, soprattutto per le applicazioni riguardo la mobilità e l'accumulo da fonti rinnovabili - in ENEA hanno avuto inizio circa 28 anni fa con un primo progetto integrato Italiano, il progetto ALPE (Accumulatore Litio-Polimero per Elettrotrazione) [1]. Questo progetto mirava a realizzare sistemi innovativi per lo stoccaggio elettrochimico dell'energia basati sull'uso del litio metallico accoppiato con un elettrolita polimerico solido. La ricerca sulle batterie al litio è continuata senza interruzione fino ad oggi grazie alle attività portate avanti nel quadro della Ricerca di Sistema Elettrico (RdS) [2] e di numerosi progetti europei. In particolare la RdS ha dato, in questi ultimi anni, un forte impulso alla ricerca sui sistemi di accumulo.

La Ricerca di Sistema Elettrico

La RdS è un programma nazionale che prevede una serie di attività di ricerca e di sviluppo volte a ridurre il costo dell'elettricità per gli utenti finali, migliorare l'affidabilità del sistema e la qualità del servizio, e garantire al Paese le condizioni ottimali per una crescita sostenibile [2]. L'obiettivo finale del progetto è quello di sviluppare nuovi sistemi di accumulo e di integrare le attività di ricerca di base con quelle di sviluppo preindustriale, con un occhio sempre attento alla sicurezza dei sistemi. Per l'attuazione delle attività di ricerca, definite nei Piani triennali e nei Piani Operativi Annuali che ne fanno parte integrante, il Ministero dello Sviluppo Economico (MiSE) stipula Accordi di Programma (AdP) con ENEA, RSE SpA e CNR, che rappresentano i tre soggetti affidatari. A loro volta gli affidatari stipulano Accordi di Collaborazione con università italiane, riconosciute come competenti nel settore, che sono chiamate a partecipare allo svolgimento del programma di attività in qualità di co-beneficiari del contributo ministeriale. Il Primo AdP triennale è stato sottoscritto il 21 giugno 2007; da allora si sono succeduti altri quattro AdP senza soluzione di continuità fino ad oggi. La funzione di regolare l'accesso ai finanziamenti dei progetti di ricerca di interesse generale per il settore elettrico era affidata al Comitato di Esperti di Ricerca per il Settore Elettrico (CERSE), un team composto da 5 membri nominati dal MiSE. L'AdP ha finora prodotto una serie impressionante di risultati tra cui pubblicazioni, siti web e software (tutti disponibili dalla ho-

Oltre alle batterie agli ioni di litio, saranno condotte attività di ricerca su batterie post litio-ione, quali batterie sodio-ione e litio-zolfo, e sul riutilizzo delle batterie litio-ione al fine di assicurare ai dispositivi impiegati per l'elettrotrazione una "seconda vita" in applicazioni stazionarie (Fig. 1). Al programma di ricerca partecipano 12 tra dipartimenti universitari e centri di ricerca, appartenenti a 9 atenei italiani: l'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", il Politecnico di Torino, l'Università di Bologna Alma Mater Studiorum, l'Università degli Studi di Camerino, l'Università degli Studi di Napoli Federico II, l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" e l'Università di Pisa. Obiettivi del triennio 2019-2021 sono:

- i) investigazione dei fenomeni chimico-fisici ed elettrochimici che governano i sistemi di accumulo proposti;
- ii) realizzazione di prototipi di batteria;
- iii) comprensione dei processi di degrado delle batterie commerciali al fine di destinarle ad una seconda vita.

In particolare, si confida di ottenere significativi avanzamenti riguardo la densità energetica dei sistemi di accumulo rispetto le attuali batterie litio-ione. Ulteriori obiettivi riguardano la diffusione e disseminazione delle conoscenze, la progressione della ricerca italiana ed il trasferimento tecnologico all'industria nazionale.

Progetti europei

Parallelamente ai programmi nazionali di ricerca e sviluppo, le attività ENEA sull'accumulo elettrochimico dell'energia sono state condotte, nell'arco degli ultimi vent'anni, anche nell'ambito di svariati progetti europei (Tab. 1), la cui evoluzione temporale è riportata nella Fig. 2.

All'interno di questi progetti l'Agenzia ha recitato un ruolo di primo piano svolgendo attività su

svariate tematiche, che vanno dallo sviluppo dei materiali alla preparazione dei componenti di cella sino alla realizzazione e caratterizzazione di dispositivi prototipali. La partecipazione a progetti/consorzi europei ha consentito all'Agenzia una vasta rete di collaborazioni con numerose università, enti di ricerca e industrie (nazionali e estere). La presenza sulla scena internazionale e l'autorità scientifica di ENEA è stata rafforzata con la partecipazione, in qualità di membro, al consorzio Battery 2030+ [9] e al Joint Programme EERA - Energy Storage [10]. Inoltre, il Cento Ricerche ENEA-Casaccia è sede dell'EIT Southern Material Co-location Centre.

Di particolare rilievo sono le attività condotte dall'Agenzia nell'ambito dei materiali elettrolitici innovativi, in particolare elettroliti polimerici (progetti ILLIBATT, GREENLION, MARS-EV, Si-DRIVE) e liquidi ionici (ILHYPOS, ILLIBATT, GREENLION, MARS-EV, Si-DRIVE) investigati in ENEA a partire, rispettivamente dalla metà degli anni Novanta e dal 2002 con la finalità di incrementare sicurezza e affidabilità del dispositivo finale. Le batterie litio-ione commerciali impiegano elettroliti a base di solventi organici volatili e infiammabili che, in caso di aumento incontrollato della temperatura interna e/o abuso termico/elettrico, possono condurre a incendio/deflagrazione del dispositivo. Queste problematiche hanno spinto la ricerca verso lo svilup-

Acronimo	Titolo	N° Grant
ILHYPOS	Ionic Liquid-based HY brid PO wer S upercapacitors	518307
ILLIBATT	Ionic Liquid-based L ithium BAT teries	STRP033181
HELIOS	H igh E nergy L ithium- IO n S torage solutions	233765
HCV	H ybrid C ommercial V ehicle	SST2008315
GREENLION	Eco-manufacturing of GREEN L ithium ION batteries	285268
MARS-EV	M aterials A geing R esistant li-ion high energy S torage for the E lectric V ehicle	609201
ECO COM'BAT	ECO logical COM posites for high-efficient li-ion BAT teries	SGA2016/1
Si-DRIVE	S ilicon Alloying anodes for high energy D ensity batteries comprising lithium R ich cathodes and safe I onic liquid based electrolytes for enhanced H igh V oltag E performance	SEP210512847
3beLiEvE	Delivering the 3b generation of LNMO cells for the xEV market of 2025 and beyond	875033

Tab. 1. Sommario dei principali progetti europei sui materiali per batterie al litio in ENEA

per trazione elettrica avente densità di energia pari a 450 Wh kg^{-1} e in grado di operare per 4.000 cicli. L'ultimo progetto in ordine di tempo (3beLiEVe), appena iniziato, apre una nuova linea di attività nata dalla collaborazione di più laboratori di ENEA (Casaccia e Frascati) e che riguarda l'uso di sensori intelligenti nonché la loro integrazione a livello di cella.

Nell'ambito di questi progetti europei sono state prodotte da ENEA oltre 50 pubblicazioni e 70 presentazioni a congressi scientifici.

La "Value Chain" sulle batterie in ENEA

Negli ultimi anni si è assistito ad un fiorire di iniziative internazionali e, soprattutto, europee, nel campo delle batterie. Questo grande interesse ha trovato riscontro nella confluenza di molti laboratori dell'ENEA su argomenti relativi all'intera catena del valore delle batterie. Nasce così, su iniziativa di uno dei laboratori "storici" per le batterie (Sviluppo Processi Chimici e Termofluidodinamici, SPCT), il gruppo informale "ENEA Batteries Value Chain" (EBVC). Tale gruppo racchiude ben 11 laboratori di 3 diversi dipartimenti posizionati lungo tutta la catena del valore (Fig. 3). Il cuore delle attività su nuovi sistemi per l'accumulo elettrochimico e la loro caratterizzazione, sia per l'applicazione stazionaria che per la mobilità elettrica, sono state portate avanti da molti anni all'interno del Dipartimento Tecnologie Energetiche (DTE). In particolare, il laboratorio SPCT è da sempre stato

promotore dei progetti (nazionali ed europei) per quanto riguarda lo sviluppo di materiali e sistemi di accumulo elettrochimico innovativi, nonché per le attività di gestione termica dei sistemi. L'altro laboratorio storico, il laboratorio Sistemi e Tecnologie per la Mobilità e l'Accumulo (STMA), è invece impegnato in progetti e commesse su testing di moduli e pacchi batterie con particolare riguardo alla sicurezza, ai fenomeni di invecchiamento e alla possibilità di dare una seconda vita ai pacchi batterie utilizzandole in situazioni meno gravose (second life). Sempre nel dipartimento DTE è presente il cosiddetto "virtual lab" che ha a disposizione le facilities computazionali di ENEA (seconda in Italia come potenza di calcolo) per lo studio dei materiali attraverso la simulazione. Lo studio dei materiali per applicazioni in batterie è portato avanti anche in alcuni laboratori del Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali (SSPT), come ad esempio il laboratorio MATPRO che unisce la grandissima esperienza dei suoi ricercatori a strumentazioni di avanguardia sia nel campo dei liquidi ionici e degli elettroliti polimerici che in quello della sintesi di materiali e membrane attraverso l'elettrofilatura.

Nel centro ENEA di Portici è invece presente il laboratorio Nanomateriali e Dispositivi (NANO), in cui l'esperienza nel campo della stampa rotocalco sviluppata per la deposizione di film sottili è stata applicata con successo alla produzione di elettrodi per batterie al litio.

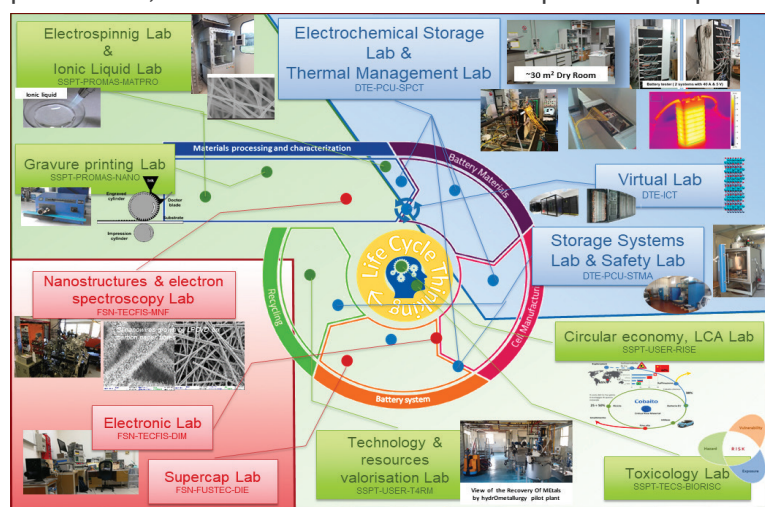
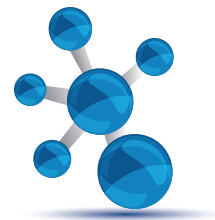


Fig. 3 - "Value Chain" delle batterie al litio in ENEA

Nel campo della "circular economy" e della valorizzazione delle risorse, il dipartimento SSPT vanta due laboratori all'avanguardia: il laboratorio RISE, per l'LCA (LCC, SLCA) e analisi dei flussi dei materiali dalle materie prime al riciclo, e il laboratorio T4RM per il riciclo dei materiali (con un impianto pilota per il recupero dei metalli). Sempre nello stesso dipartimento è a disposizione un laboratorio di tossicologia per valutare gli effetti sulla salute dei nuovi materiali. Infine, nel dipartimento di fusione nucleare (FSN) a Frascati, sono attivi in EBVC ben tre laboratori: MNF (Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica) per quanto riguarda la produzione di nanostrutture



come materiali attivi negli elettrodi; il Laboratorio Diagnostiche e Metrologia (DIM), che mette la grandissima competenza dei suoi ricercatori nel campo dell'elettronica di controllo e della gestione dei sensori a servizio delle batterie; DIE è invece il laboratorio di Diagnostica e Ingegneria Elettrica dove vengono studiati i supercapacitori per applicazioni di ausilio al reattore.

Questa iniziativa ha portato i vari ricercatori a collaborare in maniera più proficua fra di loro e a massimizzare gli sforzi. I primi risultati, dopo appena un anno di vita, hanno già ripagato le attese: un progetto europeo finanziato (3beLiEve) e altri due in fase di scrittura/valutazione, senza contare le sinergie e le partecipazioni incrociate a workshop e ai gruppi di lavoro nella piattaforma europea ETIP Batteries [17].

Conclusioni e prospettive

Nell'ambito della tecnologia al litio e, particolarmente, in quelle post litio-ione, c'è tuttora ampio spazio per ricerca e investigazione di nuovi materiali, sia elettrodici che elettrolitici, con prestazioni ancora più elevate e minore impatto ambientale. È noto, difatti, che la possibilità di disporre di efficienti sistemi per l'accumulo dell'energia consentirà una sempre più efficiente gestione e distribuzione dell'energia e, parimenti, l'affermazione definitiva delle fonti rinnovabili e della trazione elettrica. Prospettiva di ENEA, per il prossimo futuro, è quella di proseguire e ampliare il parco di attività sulle tecnologie al litio e post litio-ione, mantenendo e rafforzando, al contempo, le "expertise" acquisite (con particolare riguardo per la "value chain") con il fine ultimo di apportare ulteriori avanzamenti nella tecnologia dell'accumulo elettrochimico dell'energia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.C. Borghini, M. Mastragostino *et al.*, *Autom. Energia Inform.*, 1998, **85**, 62.
- [2] <http://www.ricercadisistema.it/#/>
- [3] https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/lenergia/ricerca-di-sistema-elettrico/publicazioni
- [4] P.P. Prosini, M. Carewska *et al.*, *Materials*, 2019, **12**, 1074.
- [5] F. Ortenzi, M. Pasquali *et al.*, *Energies*, 2019, **12**, 2348.
- [6] G. Tarquini, M. Di Carli *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, **317**, 170.
- [7] A. La Monaca, F. De Giorgio *et al.*, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, 1272.
- [8] P.P. Prosini, M. Carewska *et al.*, *Solid State Ionics*, 2015, **283**, 145.
- [8] P.P. Prosini, C. Cento *et al.*, *Solid State Ionics*, 2015, **274**, 34.
- [9] <https://battery2030.eu/>
- [10] <https://eera-es.eu/>
- [11] S. Passerini, M. Montanino, G.B. Appetecchi, Lithium Polymer Batteries based on Ionic Liquids, in *Polymers for Energy Storage and Conversion*, V. Mittal (Ed.), John Wiley and Scrivener Publishing, 2013.
- [12] G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Ionic Liquid-based Electrolytes for High-Energy Lithium Batteries, in *Ionic Liquids Science and Applications*, ACS Symposium Series 1117, A.E. Visser, N.J. Bridges R.D. Rogers (Eds.), Oxford University Press, American Chemical Society, Washington, DC, 2013.
- [13] G.-T. Kim, G.B. Appetecchi *et al.*, *J. Power Sources*, 2007, **171**, 861.
- [14] M. Montanino, F. Alessandrini *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2013, **96**, 124.
- [15] G.-T. Kim, S.S. Jeong *et al.*, *J. Power Sources*, 2012, **199**, 239.
- [16] N. Loeffler, G.-T. Kim *et al.*, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 3581.
- [17] <https://www.eera-set.eu/eu-projects/batteries-europe/>

The Lithium Battery Value Chain at ENEA

Since the Eighties, ENEA has been running programs/projects in the field of the electrochemical energy storage systems, in particular lithium batteries, in collaboration with universities, research institutes and industries (national and foreign). This article describes the activities, projects and the "value chain" at ENEA in the field of the lithium battery systems.