



LA CURVA DELL'ANATRA E IL NOSTRO FUTURO ENERGETICO

Sta sorgendo l'era della produzione energetica distribuita, dal basso impatto ambientale e da un consumo "cordless", soprattutto legato alla (ahinoi!) più volte rimandata, rivoluzione elettrica dell'automobile. Il cuore pulsante di tale stravolgimento è la batteria ricaricabile agli ioni di litio. Sempre più performante, capace di sostenere migliaia di cicli di carica e scarica, le batterie al litio, ubiquitarie in futuro, dovranno necessariamente fare i conti con la disponibilità delle materie prime. In aiuto alla sostenibilità della futura pervasione di batterie ricaricabili nei settori produttivi, potrebbe giungere un altro metallo alcalino: il sodio.



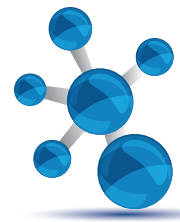
Eni Awards 2018: Gianluca Longoni riceve il premio dal Presidente della Repubblica Sergio Mattarella

Una corsa contro il tempo

La United Nation Climate Change Conference [1], tenutasi a Parigi nel dicembre del 2015, ha disposto stringenti direttive agli Stati membri, in materia di contenimento delle emissioni inquinanti e dello sviluppo sostenibile della tecnologia. In particolare le cinquanta nazioni responsabili dell'emissione di più del 50% dei gas ad effetto serra, salvo recenti ritrattamenti da parte di illustri i contributori (gli

USA, al secondo posto nella classifica dei maggiore emettitori di CO₂), si impegneranno a contenere e progressivamente a ridurre l'emissione e l'accumulo in atmosfera di CO₂ e ossidi di azoto (NO_x), principali responsabili dell'effetto serra. Tale ambiziosa roadmap, che è in corso interiorizzazione da parte delle singole nazioni firmatarie, si pone come obiettivo ultimo di mantenere il riscaldamento globale al di sotto dei 2 °C, considerati dagli scienziati il punto di non ritorno per quanto riguarda catastrofiche conseguenze sui cicli biologici e climatici del nostro pianeta [2]. Se l'umanità non farà registrare entro il 2020 il raggiungimento del picco massimo di emissione di CO₂, valutato dal periodo pre-industriale, l'impetosa sfida contro il tempo sarà da considerarsi persa. Si tratta di una sfida ambiziosa che deve necessariamente essere raccolta dal settore produttivo manifatturiero, alimentare, da quello energetico, dei trasporti e persino da quello della finanza. Gli ambiti produttivi che tuttavia stanno recentemente ottenendo attenzione mediatica crescente sono primariamente quello della mobilità e della produzione ed approvvigionamento energetico su piccola e

Gianluca Longoni, dottorando del XXIX ciclo del Corso di Dottorato in Scienze Chimiche, Geologiche e Ambientali presso l'Università di Milano-Bicocca, ha vinto il premio Eni Awards 2018 come Giovane Ricercatore dell'anno. Il prestigioso riconoscimento, che premia ricercatori Under 30, è arrivato grazie ad una tesi sullo sviluppo di elettrodi innovativi per le batterie "del futuro". Il lavoro, svolto presso Dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università di Milano-Bicocca sotto la supervisione del prof. Riccardo Ruffo, ha portato alla creazione di batterie "salva pianeta" composte da elettrodi basati su ioni di sodio e che potrebbero sostituire in un immediato futuro le attuali batterie al litio dando inizio ad una vera e propria rivoluzione in campo smartphone e tablet.



media scala. In quest'ultimo settore la tecnologia fotovoltaica la fa ormai da padrona e vanta un mercato ormai consolidatosi ed in costante crescita, con un aumento netto di 96 GW di potenza installata a livello globale nel 2017, equivalente ad una crescita rispetto al 2016 del 29%. Il fotovoltaico basato su silicio, segna il settore trainante all'interno del parco fotovoltaico per le grandi potenze industriali, tra le quali primeggiano Cina, Giappone ed USA [3]. Potrebbe risultare alquanto avvilente registrare il fatto che tali sforzi coincidono con una produzione energetica globale netta, sempre relativa al 2017, limitata al 2,14% rispetto alla produzione energetica mondiale. Tuttavia, la rapida diffusione della produzione rinnovabile in nazioni in via di sviluppo, come l'India (terzo mercato del fotovoltaico a livello globale) e le nazioni del sud est asiatico, fa ben sperare in un futuro sempre più ricco di pannelli fotovoltaici.

La curva dell'anatra

La penetrazione capillare della produzione fotovoltaica è imprescindibile da una diffusione altrettanto fitta di metodi efficaci per gestire l'intermittenza energetica intrinsecamente connessa con la fonte solare. Tipicamente quello che stiamo sperimentando, man mano che le potenze fotovoltaiche installate aumentano, è una sempre maggiore fluttuazione durante la giornata solare, della disponibilità energetica. Tale problema trova eloquente espressione in quella che la comunità scientifica ed economica ha iniziato a conoscere con il nome di "duck curve", così come è stata battezzata dagli ingegneri in forza all'operatore energetico californiano (CAISO), che per primi, ed in seguito all'imbeccata del National Renewable Energy Laboratory (NREL, Colorado, Stati Uniti), ne notarono la curiosa forma rassomigliante il profilo di un'anatra, (Fig. 1). Si tratta della rappresentazione grafica della domanda energetica oraria giornaliera al netto della produzione rinnovabile non programmabile (solare ed eolico). Man mano che la penetrazione rinnovabile aumenterà di importanza, come è auspicabile, il dislivello massimo tra la pancia dell'anatra, curva relativa alle ore centrali della

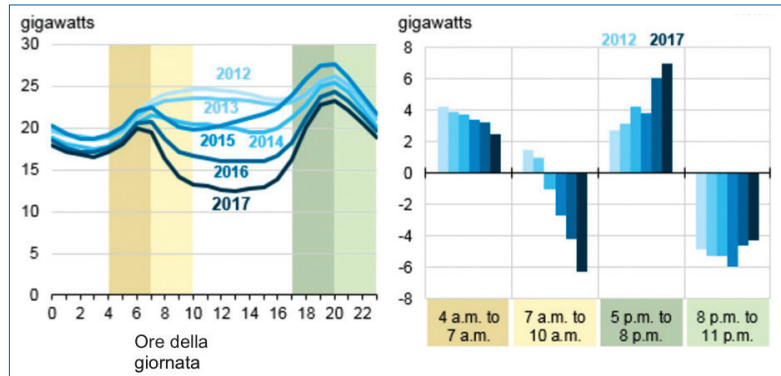


Fig. 1 - Domanda energetica, al netto della produzione fotovoltaica nazionale (grafico di sinistra), in gigawatt (GW) di potenza elettrica erogata, misurata e mediata dall'operatore energetico dello Stato della California (CAISO) per sei anni consecutivi a partire dal 2012. È evidente come la penetrazione crescente della fonte energetica rinnovabile all'interno del mix energetico, abbia contribuito ad abbassare la "pancia" dell'anatra ed a innalzarne la "testa". Dal grafico di destra è invece possibile quantificare l'enorme discrepanza tra la domanda di potenza tra fasce orarie contigue che ha caratterizzato l'anno 2017 (fonte: EIA, Energy Information Administration)

giornata, e il suo capo, le ore serali, sarà inesorabilmente destinato ad aumentare. Con esso, alle reti sarà richiesto di erogare in brevissimo tempo, ore o anche solo decine di minuti, potenze significative. Per far ciò i gestori, dovranno immancabilmente fare affidamento su impianti alimentati da fonti energetiche tradizionali (fossili) in grado, grazie ai veloci tempi di startup, di sopperire alla richiesta energetica. Sarà così demandato ad impianti termoelettrici tradizionali di funzionare ad intermittenza e ad alti regimi, generando un impatto negativo sugli sforzi manutentivi richiesti e sulle efficienze energetiche. Alla luce di ciò appare ovvio come l'efficientamento energetico dovrà necessariamente passare attraverso una strategica gestione dell'energia prodotta per via rinnovabile. La frammentazione della produzione, l'accumulo energetico in periodi "off-peak" e lo "smart metering", ovvero erogazione e scambio sul posto di energia prodotta ma non immediatamente utilizzata, sono solo alcune delle strategie da mettere necessariamente in atto. Anche il parco automobilistico elettrico, che sta in questi anni espandendo i suoi volumi, potrà avere un ruolo di primaria importanza. La tecnologia "vehicle to grid" infatti, in fase sperimentale in alcune parti del mondo, si prefigge lo scopo di utilizzare la batteria di veicoli elettrici connessi alla rete, come serbatoio dal quale prelevare piccole quantità di energie utili

alla stabilizzazione degli scompensi energetici locali. Il parco automobilistico elettrico diverrà così una sorta di centrale elettrica virtuale sempre disponibile [4]. L'accumulo di energia elettrica su piccola e media scala, i veicoli elettrici, la garanzia di continuità energetica per aree remote o isolate, avranno come cuore pulsante celle elettrochimiche, batterie ricaricabili, alle quali saranno richieste caratteristiche sempre più performanti, in termini di stabilità, durata e riciclabilità.

Sostenibilità della *Lithium Economy*

Le batterie ricaricabili al litio, dalla loro prima commercializzazione da parte di Sony, agli inizi degli anni Novanta del secolo scorso, hanno conosciuto una diffusione planetaria e trasversale a più ambiti industriali. Ad oggi, le batterie *Li-ion*, fruttano un mercato di 25 miliardi di dollari, che ci si aspetta raggiungerà i 47 miliardi di dollari nel 2023. Nel 2018 sono state prodotte tante batterie al litio tali da poter stoccare 148 GWh e, considerando che ogni 100 Watt-ora sono necessari 8 grammi di litio equivalente, sorge spontanea una domanda: come ci si aspetta che verrà soddisfatta la sete di litio in crescita esponenziale? Attualmente il litio che finisce nelle batterie dei nostri smartphone, droni ed auto elettriche, viene estratto, per la maggior parte, dalle sterminate distese salate sugli altipiani del Sudamerica (Cile, Argentina e Bolivia), un tempo enormi laghi salati ad elevate altitudini (Fig. 2). L'estrazione di litio da questi laghi prosciugati impone l'impiego di elevati quantitativi di acqua, pompata dal sottosuolo, stimati in quasi 2 miliardi di litri per tonnellata di litio carbonato equivalente (LiCO_3) [5]. I processi impiegati per la raffinazione di litio carbonato e la sua progressiva separazione, da sali di magnesio e calcio, prevedono l'impiego di giganteschi bacini evaporativi. La movimentazione di ciclopici quantitativi di acqua dalle riserve situate nel sottosuolo dei laghi salati di Cile e Argentina, sta creando pesanti squilibri nei fragili ecosistemi e sta generando disagio crescente alle popolazioni autoctone forzatamente dipendenti dalle riserve d'acqua per il loro sostentamento, la coltivazione e l'allevamento. Il mercato automobilistico, *in primis*, sta attingendo a piene mani dai bacini salati del Sudamerica: a partire dal 2015 la richiesta di litio è aumentata esponen-

zialmente ed il prezzo del bene grezzo è triplicato in poco più di dieci mesi [6]. Il successo planetario dell'elemento litio nel campo dello stoccaggio energetico affonda le sue radici negli anni Settanta del secolo scorso, quando gli studi seminali del fisico e chimico John B. Goodenough, presso l'Università di Oxford, sulle chimiche di inserimento reversibile (o meglio di intercalazione) dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi in strutture cristalline, rivoluzionarono il campo dello stoccaggio energetico per via chimica.

Sodio per la differenziazione del mercato delle batterie ricaricabili

La civiltà, nelle condizioni attuali, non può più permettersi di sviluppare dipendenze da risorse naturali, pur abbondanti che esse siano, così come sta avvenendo per l'approvvigionamento di litio. Alla comparsa di una tecnologia strategica imperniata su di una risorsa naturale, le economie di scala, l'automazione, l'avanzamento industriale odierni, porterebbero in brevissimo tempo (decadi o forse meno) la risorsa naturale stessa a divenire bene strategico in potenziale esaurimento. La domanda di litio è attesa triplicare nei prossimi 10 anni, un trend che, nel caso petrolio per utilizzo energetico, si è verificata in una finestra temporale di 30 anni, nel corso della seconda metà del secolo scorso. Per questo motivo nel campo dell'elettrificazione del parco automobilistico e dello stoccaggio energetico occorre necessariamente affiancare alla tecnologia al litio un'altra, altrettanto performante ma basata su elementi costitutivi differenti, auspicabilmente più abbondanti

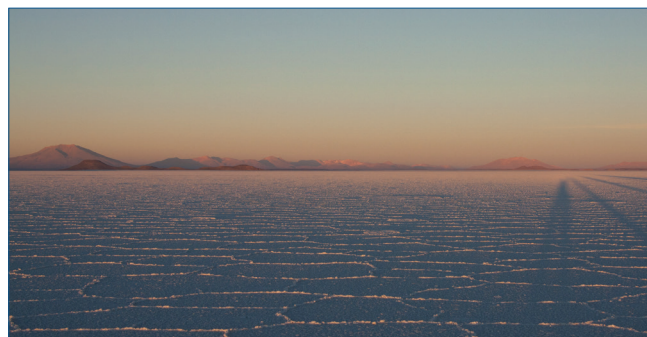


Fig. 2 - Le immense distese dei laghi salati degli altipiani boliviani: i *salar*. Qui il Salar de Uyuni, nella Bolivia meridionale. Si stima che un terzo delle riserve mondiali di litio si trovi all'interno degli strati di sale compatto che si estendono per decine di metri nel sottosuolo, in un'area che copre più di 10.000 km² (foto di Francesco Feliziani)



in natura. La possibilità di sviluppare batterie ricaricabili sodio-ione, anziché litio-ione, sta da qualche anno suscitando un crescente interesse all'interno della comunità scientifica, grazie alle caratteristiche di maggiore sostenibilità ambientale delle materie prime [7]. Il passaggio ad una tecnologia basata su sodio porta con sé vantaggi e svantaggi. Il vantaggio più lampante consiste nel poter fare affidamento su un elemento, il sodio appunto, ubiquitario. Facilmente isolabile come sale clorurato, dall'acqua marina per esempio, in cui costituisce il 30% in peso delle sostanze disciolte (contro circa lo 0,4% di litio), il sodio rappresenta una risorsa facilmente fruibile. Bisogna fare tuttavia i conti con i limiti imposti dalla termodinamica, secondo i quali una batteria al sodio in tutto e per tutto uguale ad una al litio, sprigionerebbe sempre il 10% di energia in meno. È un dazio da pagare legato alle caratteristiche elettroniche dell'atomo di sodio stesso. Il funzionamento di una batteria ricaricabile sodio-ione è tuttavia completamente paragonabile a quello delle "cugine" al litio. La specie ionica Na^+ , sospinta dalla spontaneità termodinamica durante la scarica e da una differenza di potenziale impressa dall'esterno durante la ricarica, si muove internamente alla batteria tra anodo e catodo. Questi ultimi devono obbligatoriamente essere costituiti da composti solidi capaci di immagazzinare reversibilmente lo ione sodio. La peculiarità delle batterie "ioniche", o "rocking chair batteries", come quelle a litio e sodio, sta proprio nel fatto che le specie elettrochimicamente attive, ovvero quelle che vanno incontro ai meccanismi di ossidoriduzione proprie della cella elettrochimica, sono immobilizzate agli elettrodi e lo ione che si muove all'interno della soluzione elettrolitica svolge unicamente il ruolo di bilanciatore di carica. Tale ruolo è, per esempio, svolto dal sodio e dal litio anche all'interno di strutture cristalline quali quelle di ossidi e fosfati di metalli di transizione: si tratta dei materiali ad intercalazione o inserzione, rigide "scaffalature" in cui le specie ioniche dotate di dimensione e carica opportune possono facilmente trovare accomodamento (Fig. 3).

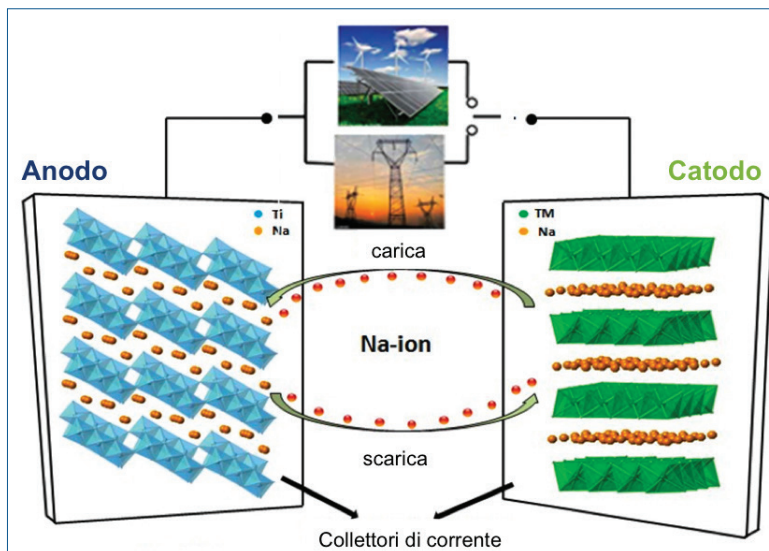


Fig. 3 - Schematizzazione del principio di funzionamento di una batteria ricaricabile agli ioni sodio (Na-ion battery). A titolo esemplificativo sono rappresentati un anodo basato su biossido di titanio (anatasio) ed un catodo dalla struttura cristallina lamellare (tipicamente posseduta da alcuni polimorfi di ossidi di metalli di transizione, quali ferro e manganese) in grado di intercalare ioni sodio. In tali tipi di strutture, il metallo di transizione andrà incontro alla reazione di riduzione elettrochimica durante la scarica, richiamando sodio dalla soluzione elettrolitica, mentre si ossiderà durante la carica. In quest'ultima fase, per repulsione elettrostatica, il sodio migrerà all'esterno della struttura cristallina

Le differenze chimiche e fisiche tra gli elementi litio e sodio rendono impraticabile la traslazione diretta dei composti impiegati nelle batterie al litio in composti del sodio altrettanto efficienti. Si è così delineata la necessità di completamente ridisegnare i materiali elettrodici. Ciò implica sforzi provenienti da discipline quali la scienza dei materiali, la chimica fisica, l'elettrochimica e la chimica computazionale. Nel corso degli ultimi dieci anni la produzione scientifica ha fatto registrare sull'argomento una crescita costante di pubblicazioni e le soluzioni proposte spaziano dai materiali catodici ed anodici a base inorganica [8] (materiali a base carboniosa nano-strutturati, ossidi, fosfati, silicati di metalli di transizione) a quelli a base organica [9] (Fig. 4). Gli ultimi, in particolare, presentano ancora numerose sfide connesse all'elevata solubilità delle molecole organiche nei solventi aprotici impiegati all'interno delle celle e alla loro stabilità chimica. La maggior parte degli studi riguarda invece composti inorganici, strutture stabili in grado di immagazzinare reversibilmente sodio. Sicuramente, tra le sfide più entusiasmanti, rimane quella di sintetizzare composti inorganici a basso impatto ambien-

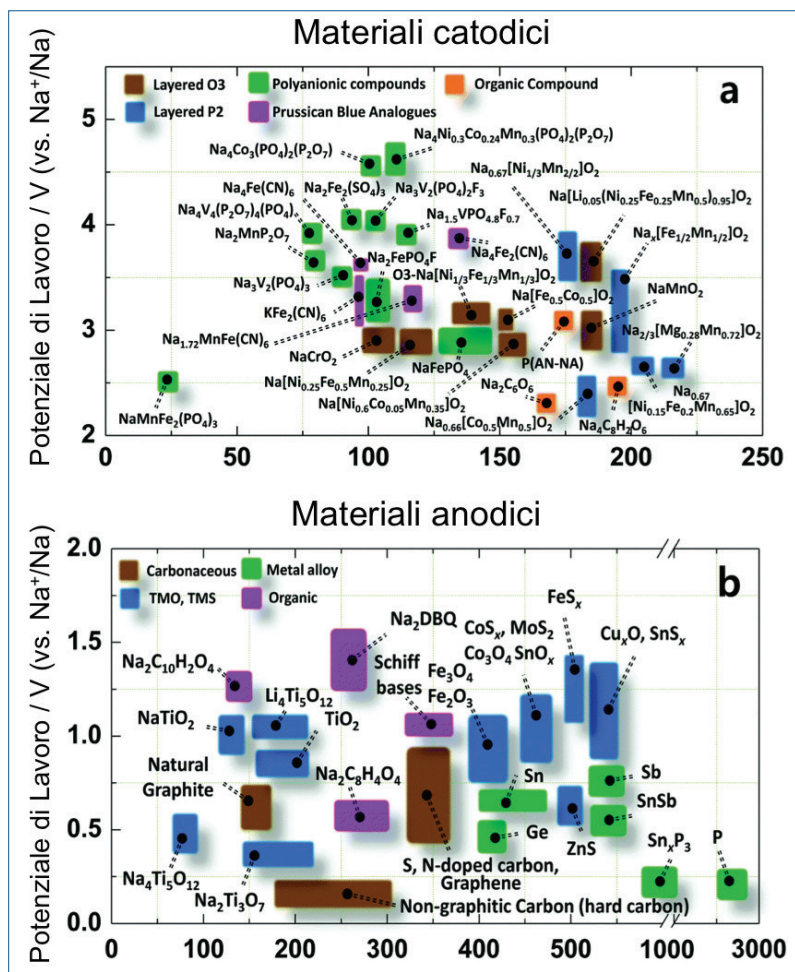


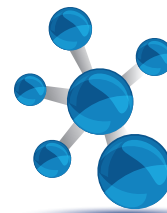
Fig. 4 - Nei grafici sono riassunti i composti maggiormente indagati in letteratura come catodi (a) e anodi (b) per batterie ricaricabili sodio-ione. Le classi di appartenenza dei primi spaziano da ossidi e fosfati lamellari dei metalli di transizione, ai framework organometallici (equivalenti del blu di prussia), ossia esacianoferrati di ferro e manganese. Dal lato anodico, invece, sono stati studiati composti carboniosi non grafittici, leghe metalliche e composti organici

tale, altamente riciclabili e privi di elementi dannosi per l'ambiente e la salute. In particolare il cercare di svincolarsi da cobalto e nichel, ampiamente utilizzati nella produzione delle odierne batterie litio-ione, rimane prioritario nella ricerca. Ne sono valido esempio gli anodi per batterie ricaricabili sodio-ione a base di biossido di titanio nano-strutturato [10] e i catodi a base di pirofosfati di ferro [11]. Quello dell'anodo che sia in grado di immagazzinare reversibilmente ioni sodio è un ambito che continua a tormentare la ricerca. La grafite, che costituisce lo standard anodico per le batterie litio-ione, risulta inutilizzabile in presenza di sodio a causa di severi fenomeni di

esfoliazione ai quali va incontro durante l'inserzione di sodio, e che ne determinano la rapida degenerazione e perdita di capacità. Non è quindi ancora possibile parlare di uno standard anodico per quanto riguarda il sodio e le scelte provvisorie stanno ricadendo su materiali carboniosi non grafittici, tipicamente carboni amorfi, ad elevata superficie, i cui meccanismi di interazione con lo ione sodio sono per la maggior parte di superficie (adsorbimento o fisisorbimento) e non sono assimilabili a fenomeni di intercalazione bulk.

È stato recentemente dimostrato come la nano-strutturazione di solidi cristallini dalla struttura aperta, crei condizioni favorevoli all'inserzione di sodio a bassi potenziali, prerequisito fondamentale per poter definire un materiale intercalante sodio come materiale anodico all'interno di una batteria sodio-ione prototipo. È questo il caso del biossido di titanio (TiO_2) nel suo polimorfo anatasio. Tuttavia non tutte le interfacce cristallografiche del cristallo di anatasio sarebbero in grado di dare origine ad una interazione favorevole con sodio, ecco che quindi, nella fase di sintesi del materiale, l'espressione e la crescita di alcune facce cristallografiche rispetto ad altre, acquisisce notevole importanza. Accanto agli studi sperimentali che mirano ad identificare e a migliorare, tramite innovative strategie di sintesi, materiali stabili e dalla

bassa impronta ecologica, va annoverato il fondamentale contributo teorico fornito dalla chimica computazionale. Proprio in relazione a quest'ultimo aspetto è nato da uno dei gruppi di ricerca più prolifici al mondo nel campo della scienza dei materiali, *Materials Project* [12], portale *open-source* che si pone l'intento di fornire una vasta banca dati e solide basi predittive alla chimica sperimentale, sfruttando la sorprendente capacità di calcolo dei supercomputer dei *Berkley National Laboratory* (California, USA), in modo da poter predire aspetti energetici, di interazione e stabilità dei composti, ben prima di metter piede in laboratorio.



BIBLIOGRAFIA

- [1] UNFCCC, Paris Agreement, Paris, 2015.
- [2] IPCC, Special Report, Global Warming of 1.5 °C, 2018.
- [3] IEA, Snapshot of global photovoltaic markets report, 2018, 1-16.
- [4] D. Steward, Critical Elements of Vehicle-to-Grid (V2G) Economics, 2017.
- [5] gtm, U.S . Energy Storage Monitor: 2016 Year in Review and Q1 2017 Full Report, 2017.
- [6] J. Turner, Are sodium-ion batteries worth their salt?, *Power Technology*, 2018;
<https://www.power-technology.com/features/sodium-ion-batteries-worth-salt/>
- [7] L. Chen, M. Fiore *et al.*, *Adv. Sust. Syst.*, 2018, **2**, 1700153.
- [8] W. Ren, Z. Zhu *et al.*, *Small*, 2017, **13**, 1604181.
- [9] Y. Xu, M. Zhou, Y. Lei, *Mater. Today*, 2018, **21**(1), 60; doi: [10.1016/j.mattod.2017.07.005](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.005).
- [10] G. Longoni, R.L. Pena Cabrera *et al.*, *Nano Lett.*, 2017, **17**, 992.
- [11] G. Longoni, J.E. Wang *et al.*, *Power Sources*, 2016, **302**, 61.
- [12] <https://materialsproject.org>

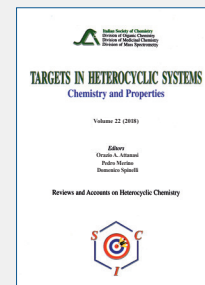
The “Duck Curve” and the Future Energy Scenario

In the prospect of a capillary diffusion of rechargeable batteries at service of different market areas, differentiation of battery core technology will be a key element to avoid developing a strong dependence from few natural sources. Particularly, lithium-ion batteries, are often the technology of choice for stabilization of intermittent energy production coming from photovoltaic which is spreading at a ramping pace. Lithium-ion manufacturing is requiring enormous amount of unevenly distributed elements such as lithium, cobalt and nickel. In the attempt of developing more sustainable rechargeable batteries, sodium is being investigated as a valid alternative to lithium. This shift bares with himself radical changes in how anode and cathode materials are being conceived.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 22

È disponibile il
22° volume della serie
“Targets in Heterocyclic Systems”,
a cura di Orazio A. Attanasi,
Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_22_2018



Sono disponibili anche i volumi 1-21 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano “La Storia della SCI”, Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano “Chimica un racconto dai manifesti”, Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS “La Storia della Chimica” numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. “Innovazione chimica per l’applicazione del REACH” Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre “La Chimica e l’Industria”, organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e “CnS - La Chimica nella Scuola”, organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

**Per informazioni e ordini telefonare in sede,
06 8549691/8553968, o inviare un messaggio
a manuela.mostacci@soc.chim.it**