



Ricerca di Sistema elettrico

Produzione di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e sua caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica

C. Paoletti, F.A. Scaramuzzo, S. Galli, M. Pasquali

Report RdS/PTR(2019)/100

PRODUZIONE DI $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ E SUA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA ED ELETTROCHIMICA

C. Paoletti^a, F.A. Scaramuzzo^b, S. Galli^a, M.Pasquali^b

^a ENEA, C.R. Casaccia DTE-PCU-SPCT

^b Università degli studi di Roma, Dip. SBAI

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Materiale e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico*

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA10 – Scale-up di processi produttivi 1*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì, ENEA

Indice

1.	Introduzione	5
2.	Descrizione delle attività svolte e risultati.....	6
2.1	SINTESI del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	6
2.2.	Caratterizzazione chimico-fisica: Raggi X e FTIR e Caratterizzazione elettrochimica:	7
2.3.	SINTESI LMNO.....	9
2.3.1.	<i>I SINTESI</i>	9
2.3.2.	<i>II SINTESI</i>	11
2.3.3.	<i>III SINTESI</i>	13
2.3.4.	<i>IV SINTESI</i>	15
2.3.5.	<i>V SINTESI</i>	18
2.3.6.	<i>VI SINTESI</i>	21
2.3.7.	<i>VII SINTESI</i>	27
3.	SCHEDA TECNICA PRODOTTO.....	30
4.	Valutazione tecnico economica	31
5.	Conclusioni	34
6.	Riferimenti bibliografici	35

Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività del primo anno, svolte nell'ambito della linea di attività "Scale-up di processi produttivi" dell'Accordo di Programma Mise-ENEA, riguardante la sintesi e la caratterizzazione di materiali catodici per la preparazione di elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Sono riportati i risultati dello studio sperimentale sull'applicabilità a livello industriale, nel caso di uno *scale up* del processo, di una sintesi per la preparazione di materiale catodico a base Li, Ni e Mn da utilizzare nelle batterie Li-ione.

Modificando i parametri di sintesi, quali quantità di acqua per la solubilizzazione e rampa di riscaldamento per i trattamenti termici, sono stati ottenuti diversi campioni che sono stati poi caratterizzati mediante XRD e FTIR.

Gli elettrodi a base di LNMO da sintesi sono stati infine testati elettrochimicamente in semicelle a bottone vs. litio per valutarne la capacità di scarica e la stabilità a ripetuti cicli.

L'attività sperimentale ha portato all'individuazione e all'ottimizzazione dei parametri di sintesi e di conseguenza è stato possibile una semplificazione delle fasi del processo che verrà realizzato nel secondo anno di attività per la produzione di un kilogrammo di materiale catodico.

Il lavoro è completato da una valutazione economica del processo e da un confronto tra i costi dei diversi metodi di sintesi in funzione dei precursori utilizzati.

1. Introduzione

La chimica utilizzata per le batterie a ioni litio convenzionali adotta un elettrodo negativo (anodo) di grafite, un elettrodo positivo (catodo) di ossido di litio e cobalto, LiCoO_2 , separati da un isolante elettrico (separator) imbevuto da una soluzione di un sale di litio, es LiPF_6 , in una miscela di solventi organici come elettrolita (Fig.1).

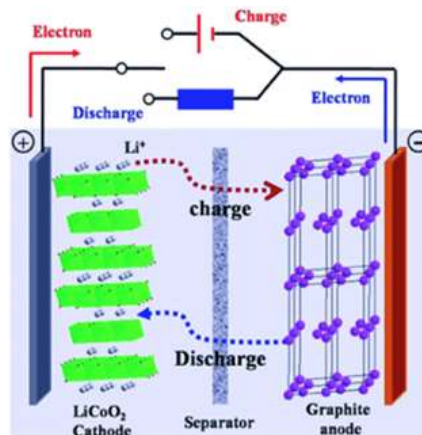


Figura 1 – Funzionamento della batteria al LiCoO_2

Per estendere l'applicazione delle batterie a ioni litio è necessario diminuirne il costo e aumentarne la sicurezza operativa. L'elemento che condiziona il costo nelle batterie convenzionali è il materiale catodico basato su un elemento di scarsa abbondanza nel pianeta (cobalto). I rischi operativi sono associati ancora al materiale catodico e alla sua combinazione con il materiale elettrolitico: in condizioni accidentali di sovraccarica, il LiCoO_2 può rilasciare ossigeno che a seguito di surriscaldamenti localizzati, può portare alla combustione dei solventi elettrolitici con eventuale esplosione della cella. Incidenti di questo tipo si sono in effetti verificati in telefoni cellulari e computer portatili con danni relativamente modesti ma che non possono in generale essere accettati; ancor meno accettabile lo è in moduli di batteria destinati all'accumulo stazionario e alla trazione, dove la quantità di materiale ed energia in gioco sono maggiori. Lo sviluppo di nuovi materiali catodici per le batterie al litio è perciò argomento di notevole interesse, e gli studi sono rivolti alla ricerca di materiali alternativi chimicamente più stabili e basati su elementi più abbondanti.

Questa è la linea che è stata seguita nel lavoro riportato in questo rapporto tecnico dove viene descritta la sintesi e la caratterizzazione di materiali catodici innovativi rispetto alla chimica convenzionale. In particolare, lo studio è stato indirizzato verso l'uso come catodo dello spinello $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO).

Gli ossidi di manganese e nichel sono utilizzati come materiali catodici di nuova generazione nelle batterie litio ione. Sono oggetto approfondito di studi perché hanno un potenziale di lavoro intorno a 5V, contribuendo così alla realizzazione di batterie ad elevata densità di energia.

Nell'attività prevista dal WP1 LA10 dell'accordo di programma triennale 2019-2021 il lavoro sperimentale ha riguardato per il primo anno lo sviluppo del processo di produzione e la verifica della sua scalabilità per la sintesi di 1 Kg del materiale catodico a base di LNMO_4 con il requisito di avere un materiale di elevata qualità, almeno pari a quello ottenuto in scala da laboratorio.

L'attività del primo anno prevedeva anche l'elaborazione di una scheda tecnica con i requisiti chimico-fisici ed elettrochimici che il materiale deve possedere per essere considerato di buona qualità e uno studio comparativo con reagenti di partenza alternativi al fine di elaborare una valutazione economica per confrontare tra loro il costo dei metodi di sintesi in funzione dei diversi precursori utilizzati.

All'ottimizzazione della procedura di sintesi in termini di *scale up* si è giunti dopo varie prove, finalizzate alla semplificazione dei passaggi di sintesi. Per validare le modifiche apportate, il $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuto in ciascuna prova è stato utilizzato per la realizzazione di elettrodi da inserire in batterie. Le prestazioni elettrochimiche di tali elettrodi in termini di capacità specifica (mAh/g) sono state confrontate con quelle

ottenute con il materiale standard. Le misure sono volte ad ottenere dati precisi per l'ottimizzazione della sintesi di materiali con buone prestazioni elettrochimiche.

Le polveri dei campioni sintetizzati sono state caratterizzate chimico-fisica mediante le seguenti tecniche:

- Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction - XRD)
- Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (Fourier-Transform Infrared spectroscopy – FTIR)

Infine, la caratterizzazione elettrochimica è stata eseguita attraverso ciclagioni galvanostatiche a diversi rate di scarica e carica. Le prestazioni degli elettrodi sono state valutate in termini di capacità specifica di scarica a diversi valori di C-rate, ripetendo diversi cicli e valutando anche la stabilità al ciclaggio. Come elettrolita è stato utilizzato una miscela di carbonati organici e sali di litio. Le prove sono state effettuate in celle vs. Li metallico (area elettrodica ~ 1 cm², carico elettrodico ~ 1 mAh/cm²) a 20°C.

2. Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1. SINTESI del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

La sintesi del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ si basa sulla reazione ad alta temperatura tra gli acetati di Li, Mn, Ni [1].

La sintesi presa in esame prevede due fasi fondamentali: una prima miscelazione e solubilizzazione dei sali in acqua e un successivo trattamento termico in stufa a 800°C. La presenza di un reagente classificato come potenzialmente cancerogeno ha indirizzato lo studio del procedimento di sintesi per via umida riducendo così il tempo di manipolazione dei prodotti sotto forma di polveri.

I campioni sono stati preparati miscelando in quantità stechiometriche gli acetati $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in rapporto 2:1:3. I sali sono stati solubilizzati nella minore quantità d'acqua possibile in modo da ottenere la formazione di un gel umido facilmente manipolabile e poi trattati in muffola a 800°C per almeno 4h (Fig. 2).



Figura 2 – Foto del LNMO_4 dopo trattamento termico.

La sintesi su piccole quantità è stata studiata in funzione di una sua fattibilità in termini di larga scala, sono stati perciò analizzate le caratteristiche di sintesi ritenute più critiche per un passaggio su larga scala: la quantità di acqua da aggiungere nella fase di miscelazione dei tre sali e le condizioni operative del trattamento termico.

Per quanto riguarda il primo punto lo scopo era quello di usare la minima quantità di acqua che occorre per ottenere una soluzione limpida e trasparente. La riduzione della quantità di acqua di solubilizzazione ha il grande vantaggio di ridurre i tempi di evaporazione della stessa per la formazione del gel da inserire nel forno per il trattamento termico. Le strade intraprese sono state principalmente due: l'utilizzo di acqua leggermente riscaldata e la solubilizzazione frazionata dei tre acetati.

Nel caso del trattamento termico le procedure di sintesi hanno seguito due strade fondamentali, una prima ipotesi è stata quella di inserire il gel dei tre acetati bene essiccato, così da avere un gel più cristallino, in forno preriscaldato a 800 °C per 4 ore. Una seconda via ha previsto una variazione delle condizioni operative caratteristiche del trattamento termico partendo dal gel più umido e procedendo con una rampa di riscaldamento del forno molto lenta.

Lo schema del processo e delle varianti è riportato in fig. 3.

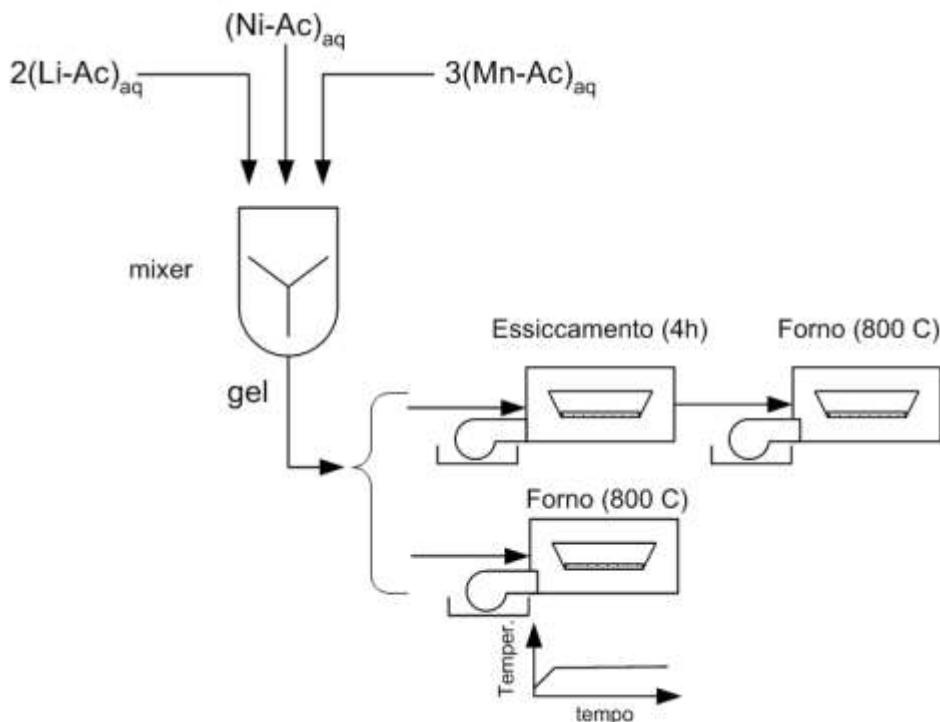


Figura 3 – Schema del processo di produzione del LNMO

1.2. Caratterizzazione chimico-fisica: Raggi X e FTIR e Caratterizzazione elettrochimica:

Il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ presenta una struttura di tipo spinello, ma due differenti fasi una detta disordinata, l'altra ordinata. Queste due fasi hanno differenti gruppi spaziali Fd3m e P4332 (Fig. 4).

Nella fase disordinata Fd3m gli ioni Mn^{4+} e Ni^{2+} sono distribuiti in maniera casuale nei siti ottaedrici.

Nella fase ordinata P4332, Mn^{4+} e Ni^{2+} sono in rapporto 3:1 e occupano rispettivamente i siti ottaedrici 4b e 12d. Queste differenze strutturali comportano differenti caratteristiche dei materiali.

Le analisi raggi X sono state eseguite con un diffrattometro RIGAKU SmartLab (Fig. 5) equipaggiato con anodo di Rame ($\text{CuK}\alpha$ radiation) rotante ad alta potenza 9kW. Gli spettri sono stati registrati da $2\theta=30$ a $2\theta=120$ in steps da 0.01° con esposizione di 2 secondi per step.

Per studiare ulteriormente la natura delle fasi cristalline, è stata condotta un'analisi FT-IR con uno spettrofotometro della PERKIN ELMER FT-IR SPECTRUM 100 (Fig. 5). Gli spettri, a cui è stata sottratta la misura di bianco (aria), sono stati registrati in trasmittanza in un intervallo di lunghezze d'onda di $750\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ con un passo di scansione di 8 cm^{-1} e mediati su un numero di 4 scansioni. Per le misure è stata usata una piccola quantità di prodotto (ca. 10mg) diluita in 1000mg di KBr. Come riportato in letteratura, il passaggio dalla fase disordinata Fd3m a quella ordinata P4332 causa la comparsa di diverse bande a circa $650, 465, 432, \text{ e } 418\text{ cm}^{-1}$ mentre due bande rispettivamente a $590 \text{ e } 555\text{ cm}^{-1}$ diventano più intense [2-4].

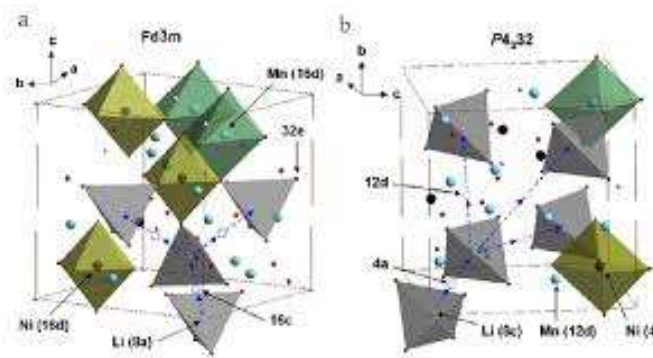


Figura 4 - Le due fasi della struttura del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ di tipo spinello: la fase disordinata caratterizzata dal gruppo spaziale $Fd\bar{3}m$ e la fase ordinata $P4_32$.

Le proprietà elettrochimiche del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuto sono state valutate tramite celle a bottone (CR2032). Il catodo è stato preparato mescolando con il mortaio $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, carbone super-P e Teflon in percentuali rispettivamente di 70%, 20% e 10% w/w. Il materiale così ottenuto è stato quindi calandrato fino a raggiungere uno spessore di circa 100 micron. Per l'assemblaggio della cella, fogli di lana di vetro sono stati usati come separatore, mentre come elettrolita è stata usata una soluzione 1,0 M di LiPF_6 in etilencarbonato/dimetilcarbonato 1:1.

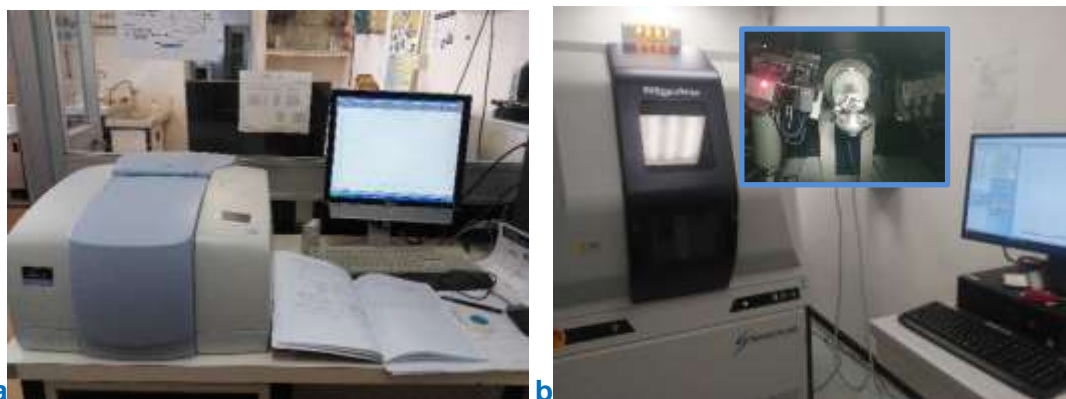


Figura 5 – a) Spettrofotometro PERKIN ELMER FT-IR Spectrum100 e b) diffrattometro raggi X RIGAKU SmartLab.

Le misure elettrochimiche con cui sono state testate le celle a bottone con le polveri di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sintetizzate nelle sette prove hanno previsto due diverse procedure:

Procedura P10_3 che prevede 10 cicli di scarica e carica a $C/10$

Procedura P1_2 che prevede 1000 cicli suddivisi in pacchetti di 10 cicli caratterizzati da 1 ciclo a corrente ridotta $C/10$ e 9 cicli a C_{rate}

1.3. SINTESI LMNO

Di seguito sono riportate le prove della sintesi del materiale catodico $\text{LiN}_{0,5}\text{M}_{1,5}\text{O}_4$ le prove presentano una evoluzione caratterizzata da una variazione del procedimento nella prima fase di solubilizzazione o nella seconda fase di trattamento termico.

- Nelle SINTESI I-IV ci siamo focalizzati sulla messa a punto del processo su piccola scala, con determinazione della quantità di acqua necessaria alla solubilizzazione dei sali
- Nelle SINTESI VI e VII sono stati effettuati tentativi di miglioramento del processo in ottica di uno *scale-up* particolarmente focalizzati sulla fase del trattamento termico in termini di spessore dello strato da trattare e delle condizioni operative di rampa di riscaldamento e stasi.

Nella Tabella 1 seguente sono specificati i reagenti di sintesi:

Tabella 1 - Reagenti per sintesi I-IV e VI-VII

Prodotto	Peso Molecolare	Casa fornitrice
Acetato di Litio idrato: $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$M_w = 102.02$	Sigma-Aldrich
Acetato di Nickel idrato: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$M_w = 248.86$	Sigma-Aldrich
Acetato di Manganese idrato: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$M_w = 245.08$	Sigma-Aldrich

Gli acetati usati nella V sintesi sono stati disidratati preventivamente in stufa fino a costanza di peso: CH_3COOLi e $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ a 160°C mentre il $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ a 300°C . [Riferimento]

1.3.1. I SINTESI

In tabella 2 sono riportati alcuni dati caratteristici della I SINTESI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi.

Tabella 2 - I SINTESI

Reagenti	Grammi (mol)	Volume H_2O	Prodotto g (mol)	RESA
$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.2 (0.1)	120 ml	17.41g (0.095mol)	95.14%
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12.4 (0.05)			
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	36.75 (0.15)			

Procedimento: L'acqua è stata aggiunta in eccesso e a temperatura ambiente. L' evaporazione è stata spinta fino alla formazione di un composto solido e cristallino che successivamente è stato messo in forno a muffola preriscaldato a 800°C per 4 h.

Note: In vista di un processo di *scale-up*, la quantità di acqua utilizzata per solubilizzare i sali è stata reputata eccessiva. Infatti, per far evaporare l'acqua e arrivare ad avere un gel dei tre componenti si è impiegato più di due ore. Il gel è stato asciugato ancora sulla piastra fino a stato cristallino. La formazione di un composto più asciutto ha l'ulteriore svantaggio che lo stesso risulta troppo difficile da staccare dalle pareti del becker inficiando la resa della sintesi.

In Figura 6 è riportato lo spettro raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

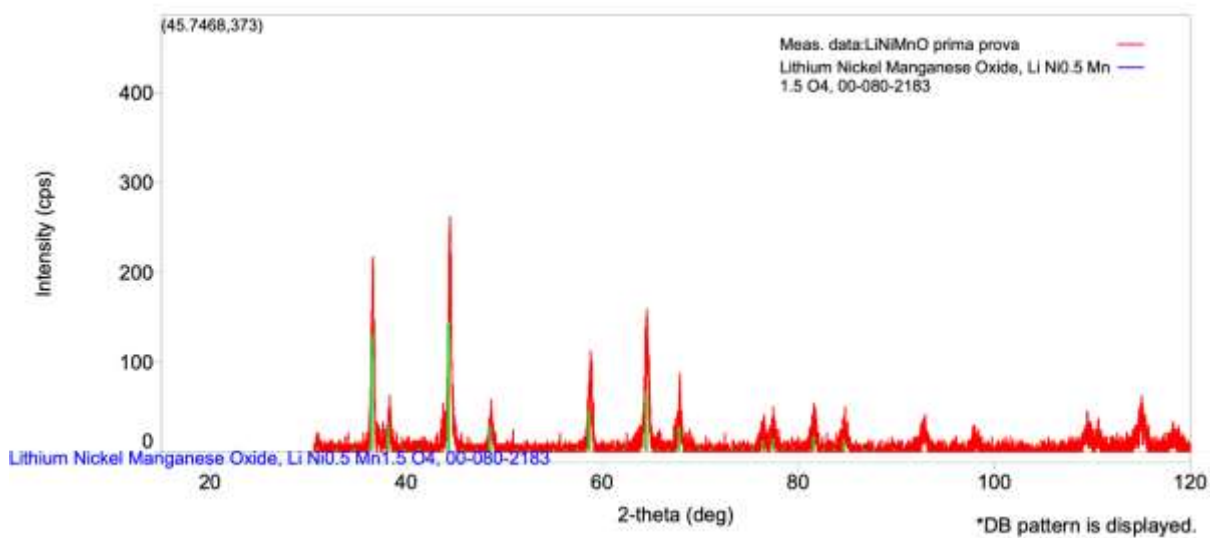


Figura 6 – Diffattogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI I.

Caratterizzazione Elettrochimica

Le batterie ciclano con capacità specifica intorno a 130 mAh/g, con una buona reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1) già dopo i primi cicli.

Procedura P10_3:

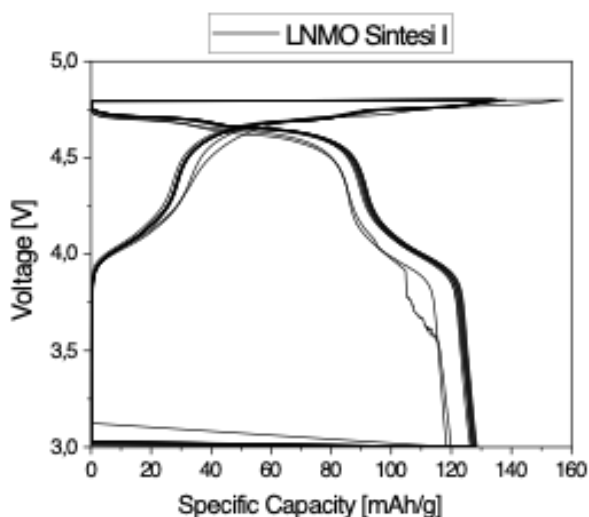


Figura 7 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ da SINTESI II caratterizzata con la procedura P10_3.

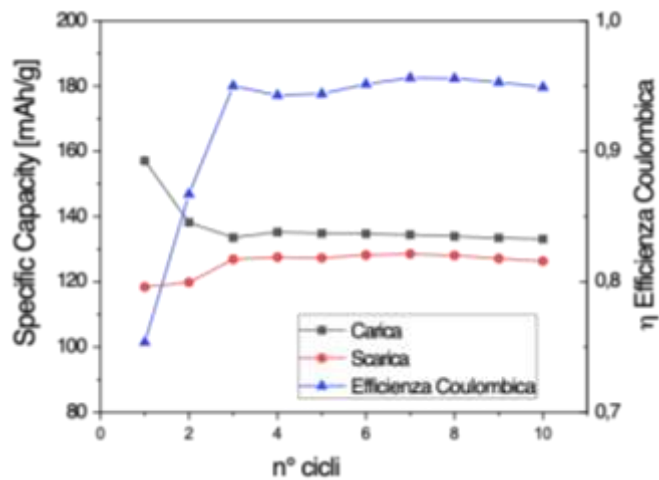


Figura 8 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI II.

1.3.2. II SINTESI

In tabella 3 sono riportati alcuni dati caratteristici della II SINTESI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi.

Tabella 3 - II SINTESI

Reagenti	Grammi (mol)	Volume H_2O	Prodotto g (mol)	RESA
$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.51 (0.0246)	30 ml	3.73 g (0.0204mol)	82.85%
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.1 (0.0125)			
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.2 (0.0375)			

Procedimento: Per ottimizzare il quantitativo dell'acqua, questa è stata aggiunta poco alla volta così da definire la quantità minima necessaria per solubilizzare i sali a temperatura ambiente. Una volta ottenuto il gel, questo è stato messo in stufa su carta d'alluminio a 100°C per far evaporare tutta l'acqua fino allo stato cristallino. Il composto solido è stato messo in forno a muffola preriscaldato a 800°C per 5 h.

In Figura 9 è riportato lo spettro raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiN}_{0,5}\text{M}_{1,5}\text{O}_4$.

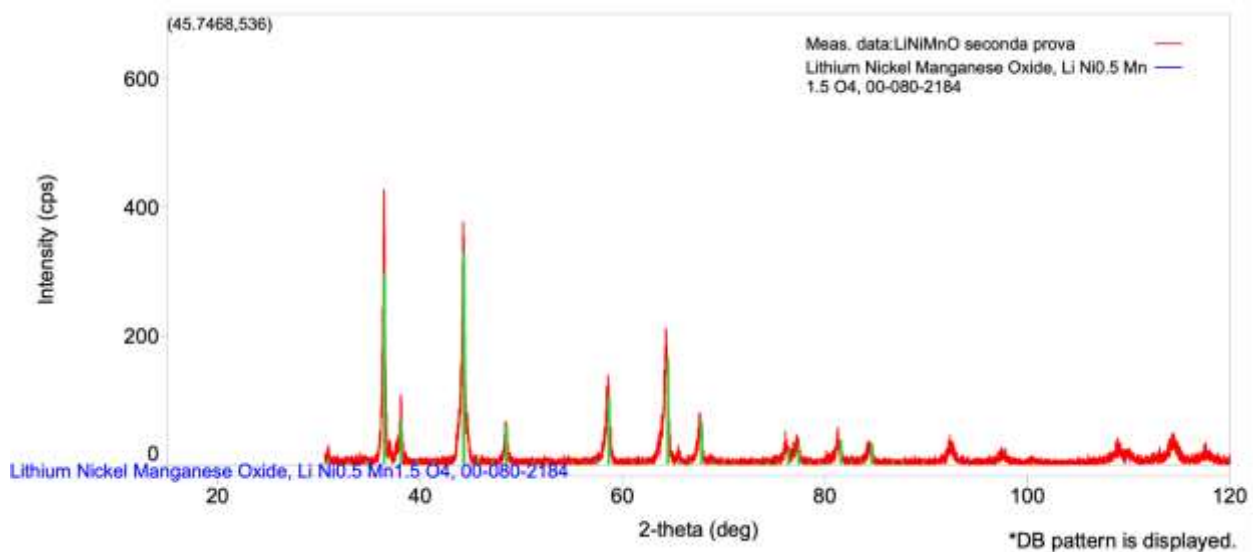


Figura 9 – Diffratogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI II.

Caratterizzazione Elettrochimica

Le batterie ciclano con capacità specifica intorno a 100-110 mAh/g, con una buona reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1) dopo i primi cicli.

Procedura P10_3:

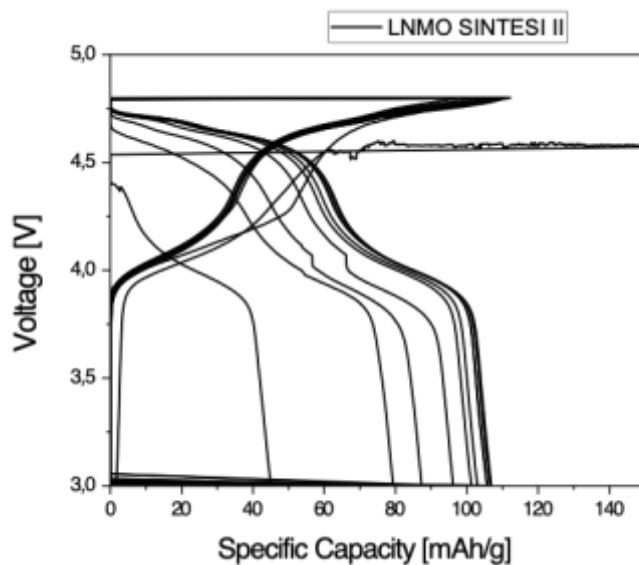


Figura 10 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ da SINTESI II caratterizzata con la procedura P10_3.

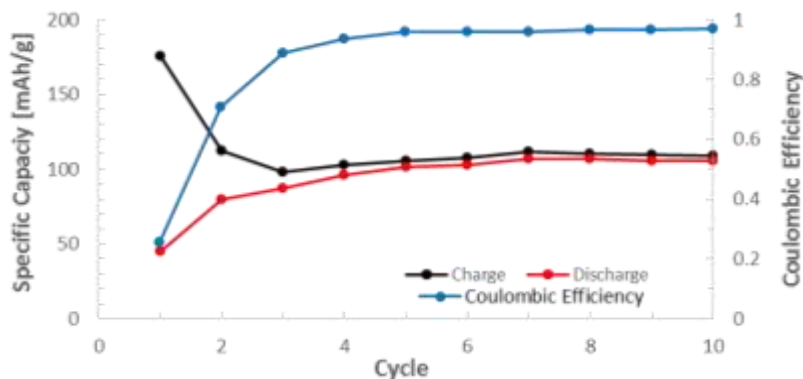


Figura 11 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI II

1.3.3. III SINTESI

In tabella 4 sono riportati alcuni dati caratteristici della III SINTESI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi.

Tabella 4 - III SINTESI

Reagenti	Grammi (mol)	Volume H_2O	Prodotto g (mol)	RESA
$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.51 (0.0246)	10 ml	3.854g (0.0211mol)	85.61%
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.1 (0.0125)			
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.2 (0.0375)			

Procedimento: In questa sintesi l'acqua aggiunta per la solubilizzazione dei sali è stata precedentemente riscaldata a circa 50°C e aggiunta poco alla volta alle polveri fino a solubilizzazione completa e ad ottenere una soluzione limpida. La soluzione è stata fatta evaporare su piastra fino alla formazione del gel umido. Il gel è stato spalmato sul crogiolo di allumina con uno spessore di circa 0.5 cm e inserito in forno a muffola a temperatura ambiente. In questo caso il trattamento termico è stato effettuato riscaldando a 800°C con una rampa di riscaldamento di $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ e poi mantenuto a 800°C per 4 h.

In Figura 12 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiN}_{0.5}\text{M}_{1.5}\text{O}_4$.

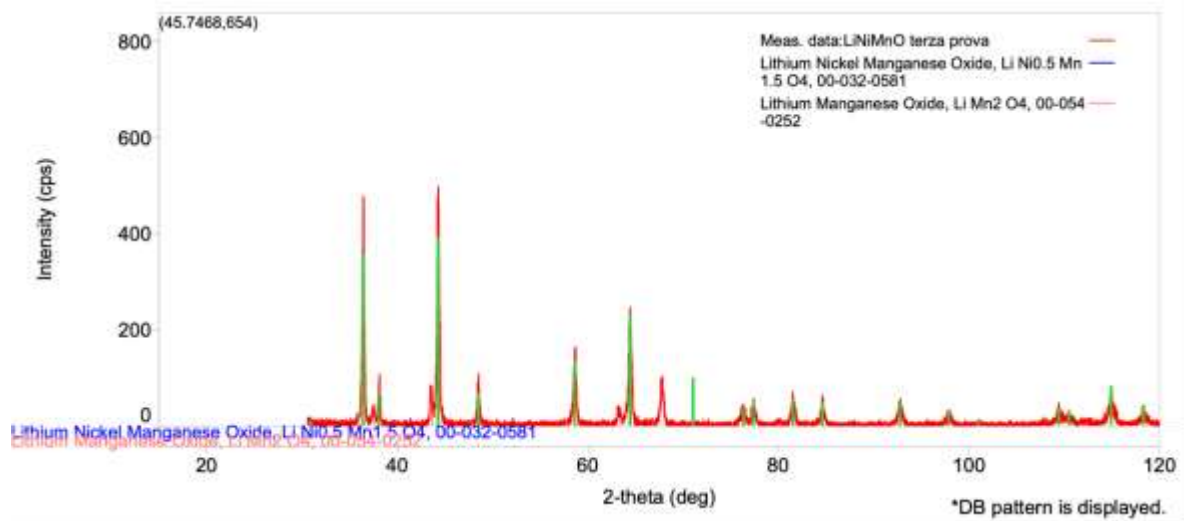


Figura 12 – Diffattogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI III.

Caratterizzazione Electrochimica

Le batterie ciclano con capacità specifica intorno a 135 mAh/g, con una buona reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1) dopo i primi cicli (Fig. 13 e 14).

Procedura P10_3:

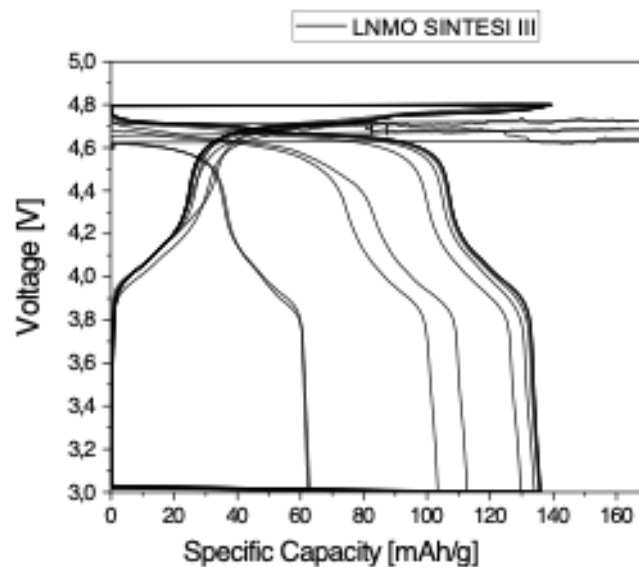


Figura 13 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI III caratterizzata con la procedura P10_3.

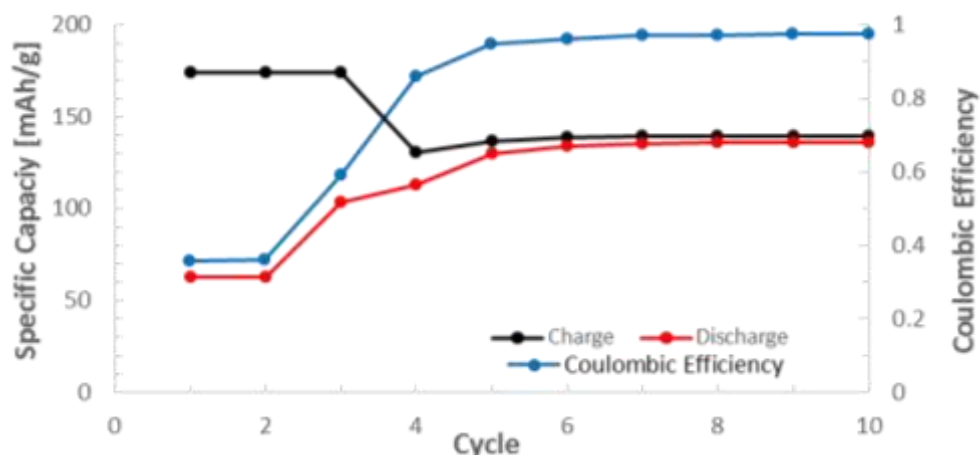


Figura 14 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI III.

Le caratterizzazioni chimico-fisiche e elettrochimiche hanno dimostrato che è stato ottenuto un prodotto di buone qualità e con capacità prossima alla capacità teorica confermando che le variazioni apportate alla procedura di sintesi non ostacolano la riuscita della sintesi.

Inoltre, dissolvere i sali in acqua calda aggiunta a poco a poco consente di lavorare con volumi adeguati in ottica di *scale-up* mentre il riscaldamento con rampa sembra essere un metodo efficace e permette di inserire il prodotto da recuperare per il trattamento termico sotto forma di gel umido e perciò più facile da manipolare.

1.3.4. IV SINTESI

In tabella 5 sono riportati alcuni dati caratteristici della III SINTESI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi.

Tabella 5 - IV SINTESI

Reagenti	Grammi (mol)	Volume H ₂ O	Prodotto g (mol)	RESA
$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.1 (0.05)	14 ml	8.72g (0.0477mol)	95.3%
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.2 (0.025)			
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18.37 (0.075)			

Procedimento: l'acqua viene preriscaldata a circa 50°C e aggiunta a poco a poco. La soluzione è stata fatta evaporare su piastra fino all'ottenimento del gel (tempo impiegato circa 15 minuti). Il gel è stato spalmato sul crogiolo con uno spessore di circa 0.5 cm e inserito in forno a muffola a temperatura ambiente. In questo caso il trattamento termico è stato effettuato riscaldando a 800°C con una rampa di riscaldamento di 0.5°C/min e poi mantenuto a 800°C per 4 h.

In Figura 15 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

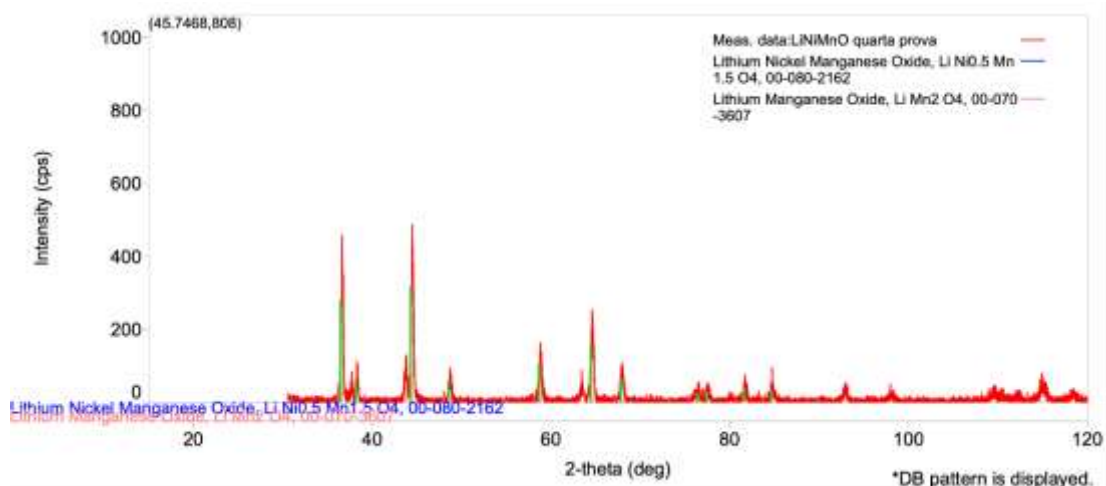


Figura 15 – Diffattogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI IV.

Caratterizzazione FTIR:

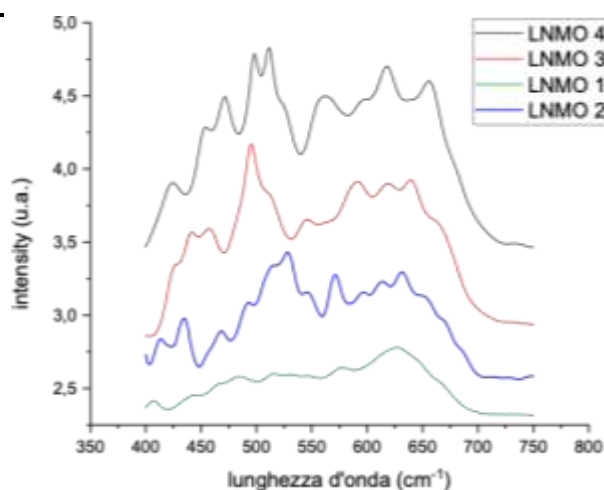


Figura 16 – Analisi FTIR delle polveri di $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ del materiale ottenuto nella prime quattro SINTESI.

In Figura 16 sono riportati Gli spettri FT-IR dei materiali LiNiMnO_4 ottenuti per le prime quattro sintesi. La banda a 625 cm^{-1} è caratteristica della fase disordinata mentre i picchi che vengono fuori tra i 450 e 530 cm^{-1} sono caratteristici della fase ordinata. La prestazione elettrochimica migliori si hanno per i materiali ottenuti nella terza e quarta sintesi dove la percentuale di fase ordinata è maggiore.

Caratterizzazione Elettrochimica

Utilizzando la procedura **P10_3** le batterie ciclano con capacità specifica intorno a 145 mAh/g , con ottima reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1 già a partire dal secondo ciclo. Utilizzando la procedura **P1_2** le ciclazioni sono regolari ma le batterie perdono capacità all’aumentare del numero di cicli. (Fig. 17, 18 e19)

Procedura P10_3:

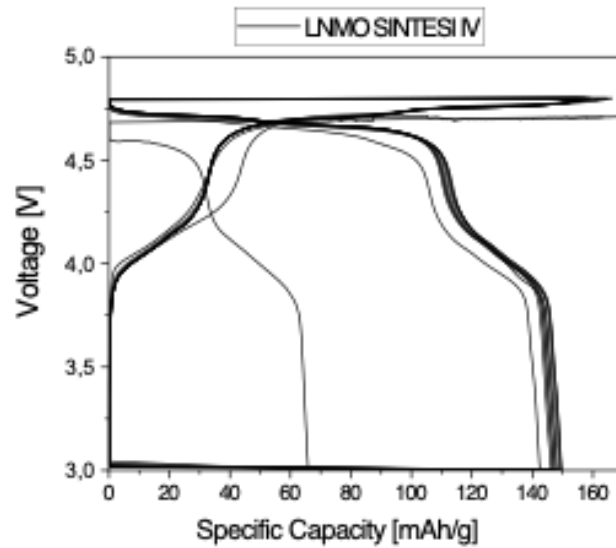


Figura 17 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI IV caratterizzata con la procedura P10_3.

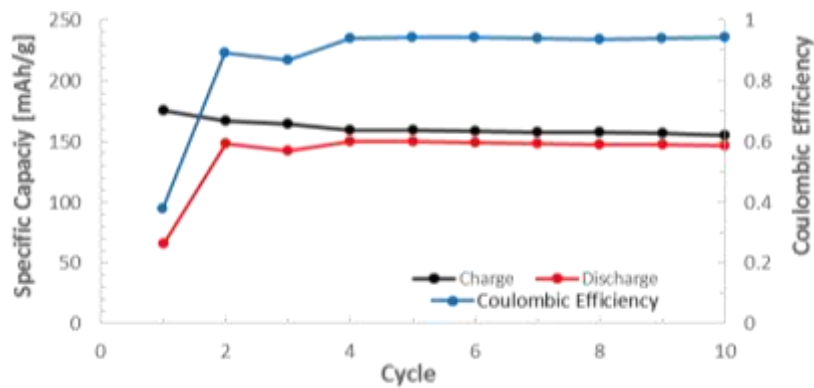


Figura 18 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI IV.

Procedura P1_2:

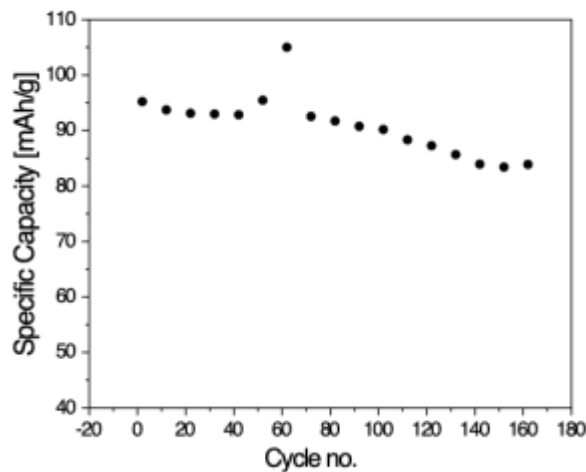


Figura 19 – Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la batteria con $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI IV caratterizzata con la procedura P1_2.

1.3.5. V SINTESI

In tabella 6 sono riportati alcuni dati caratteristici della V SINTESI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi. In questa prova sperimentale la sintesi è stata fatta a partire dai sali anidri.

Tabella 6 - V SINTESI

Reagenti	Grammi (mol)	Volume H ₂ O	Prodotto g (mol)	RESA
CH ₃ COOLi (M _w =66)	6.6 (0.1)	55 ml	13.60 g (0.0743 mol)	74.32%
(CH ₃ COO) ₂ Ni (M _w =176.86)	8.84 (0.05)			
(CH ₃ COO) ₂ Mn (M _w =173.03)	25.95 (0.15)			

Procedimento: l'acqua per solubilizzare i sali viene preriscaldata a circa 70°C e aggiunta a poco a poco, ma i tre sali anidri si dissolvono con maggiore difficoltà rispetto ai corrispondenti idrati. Si arriva ad aggiungere fino a 55 ml di acqua. In ogni caso la soluzione non diventa mai trasparente. Il trattamento termico si effettua riscaldando a 800°C con una rampa di riscaldamento di 0.5°C/min e poi mantenuto a 800°C per 4 h.

In Figura 20 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄.

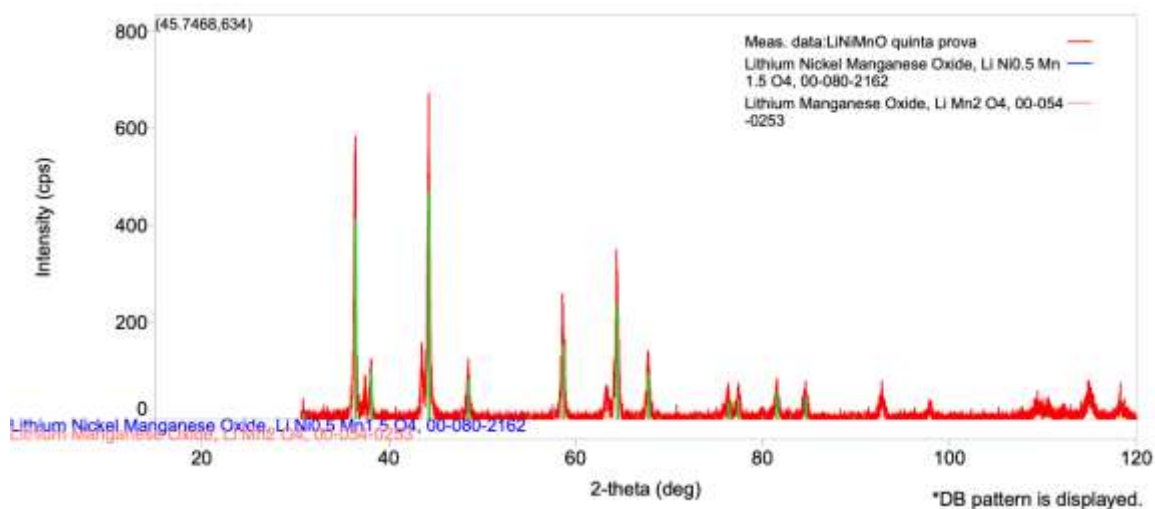


Figura 20 – Diffratogramma del materiale catodico LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ ottenuto dalla SINTESI V.

Caratterizzazione FTIR

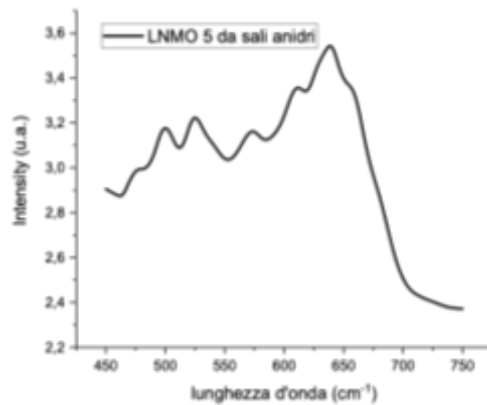


Figura 21 – Analisi FTIR delle polveri di $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ del materiale ottenuto nella SINTESI V.

Lo spettro FTIR, in figura 21, mostra una banda più intensa tra 620 e 630 cm^{-1} caratteristica della fase disordinata.

Caratterizzazione Electrochimica

La batteria cicla in maniera regolare e con una buona reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1) dopo i primi cicli, ma con capacità specifica inferiore ai 50 mAh/g (Fig. 22 e 23).

Procedura P10_3:

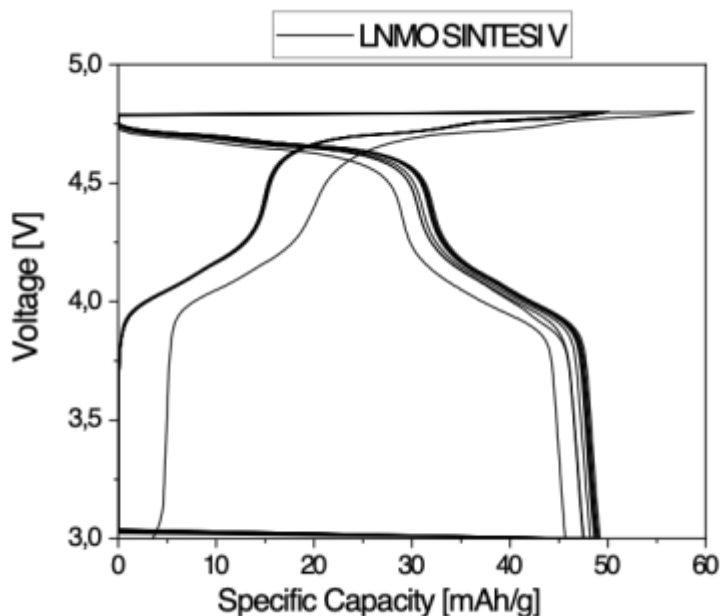


Figura 22 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI V caratterizzata con la procedura P10_3.

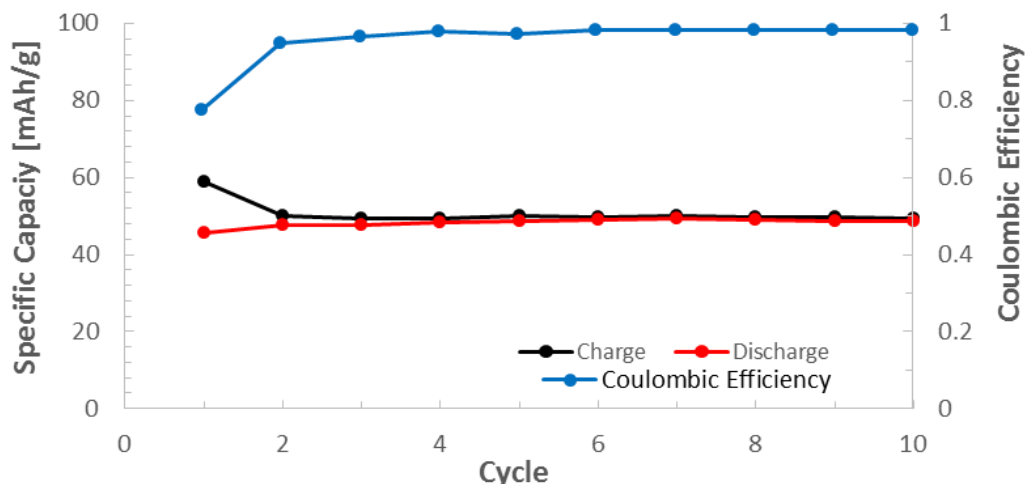


Figura 23 – Andamento della efficienza Coulombica (blue) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI V.

Il prodotto ottenuto dalla sintesi fatta a partire dai sali anidri ha capacità decisamente inferiori a quello ottenuto a partire dai sali idrati (SINTESI IV) inoltre i sali anidri sono meno solubili dei corrispondenti idrati, il che è un problema in ottica di *scale-up*. L'uso di sali anidri peggiora la resa del processo di sintesi.

1.3.6. VI SINTESI

In tabella 7 sono riportati alcuni dati caratteristici della VI SINTESI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi. Le quantità dei reagenti di partenza sono 5 volte maggiori di quelle usate per la SINTESI IV.

Tabella 7 - VI SINTESI

Reagenti	Grammi (mol)	Volume H ₂ O	Prodotto g (mol)	RESA
CH ₃ COOLi · 2H ₂ O	25.5 (0.25)	70 ml	44.07g (0.24mol)	96.35%
(CH ₃ COO) ₂ Ni · 4H ₂ O	31 (0.125)			
(CH ₃ COO) ₂ Mn · 4H ₂ O	91.85 (0.375)			

Procedimento: l'acqua viene preriscaldata a circa 50°C e aggiunta a poco a poco. La soluzione è stata fatta evaporare su piastra fino all'ottenimento del gel umido (tempo impiegato circa 15 minuti). Il gel è stato distribuito uniformemente sulla superficie dei tre crogioli diversi, in modo da formare panetti di spessore differente:

- (a) h = 0.5 cm, come nel caso della SINTESI IV, quindi corrispondente allo standard;
- (b) h = 1 cm;
- (c) h = 2 cm.

La Tabella 8 riporta i grammi e le moli di prodotto in funzione dello spessore dello strato.

Tabella 8 – Grammi e moli di prodotto in funzione dello spessore dello strato.

Spessore strato	Grammi prodotto	Moli
0.5cm	10.63	0.00581
1 cm	17.44	0.0953
2 cm	16.00	0.0874



Figura 24 – I tre crogioli usati per il trattamento termico nella SINTESI VI del LNMO.

Tutti e tre i crogioli sono inseriti in forno a muffola a temperatura ambiente. Il trattamento termico è stato effettuato riscaldando a 800°C con una rampa di riscaldamento di 0.5°C/min e poi mantenuto a 800°C per 4 h. Nella tabella in fig. 24 sono riportate le quantità di prodotto ottenuto per ogni crogiolo

Caratterizzazione FTIR

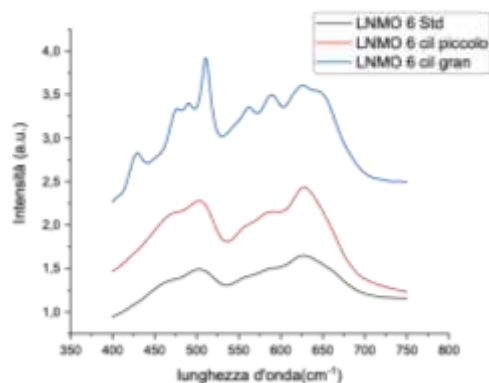


Figura 25 – Analisi FTIR delle polveri di $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ del materiale ottenuto nella SINTESI VI.

In figura 25 sono riportati gli spettri FT-IR dei tre materiali ottenuti con la sintesi VI. Lo spettro del campione standard è una fase ordinata e risulta infatti elettrochimicamente più performante degli altri campioni che presentano due spettri con una fase prevalentemente disordinata.

a) Standard, h = 0.5 cm

In Figura 26 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

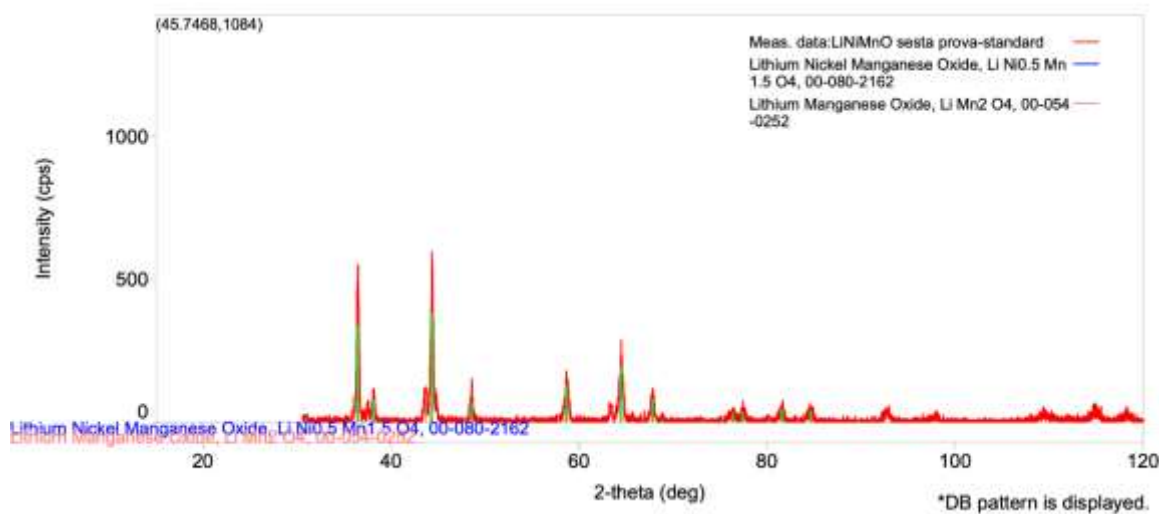


Figura 26 – Diffratogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI VI campione standard.

Caratterizzazione Elettrochimica

Utilizzando la procedura **P10_3** le batterie ciclano in maniera regolare, con capacità specifica intorno a 130-140 mAh/g, con ottima reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1) già a partire dal secondo ciclo. I risultati, quindi, sono paragonabili a quelli di SINTESI III e IV. (Fig. 27 e 28)

Procedura P10_3:

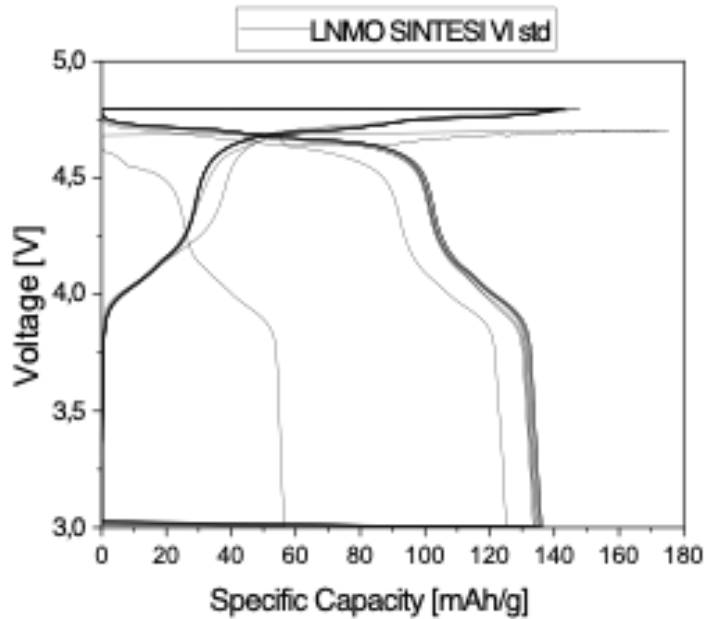


Figura 27 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI VI std caratterizzata con la procedura P10_3.

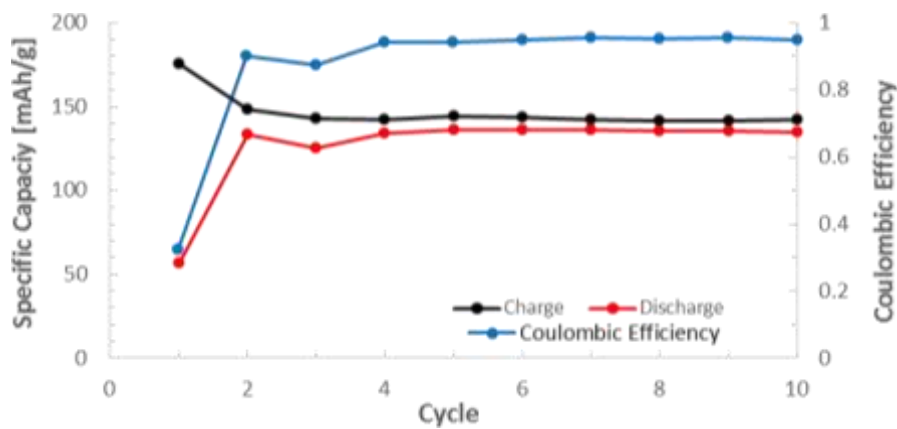


Figura 28 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI VI std.

b) $h = 1$ cm (Cilindro di diametro interno maggiore)

In Figura 29 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

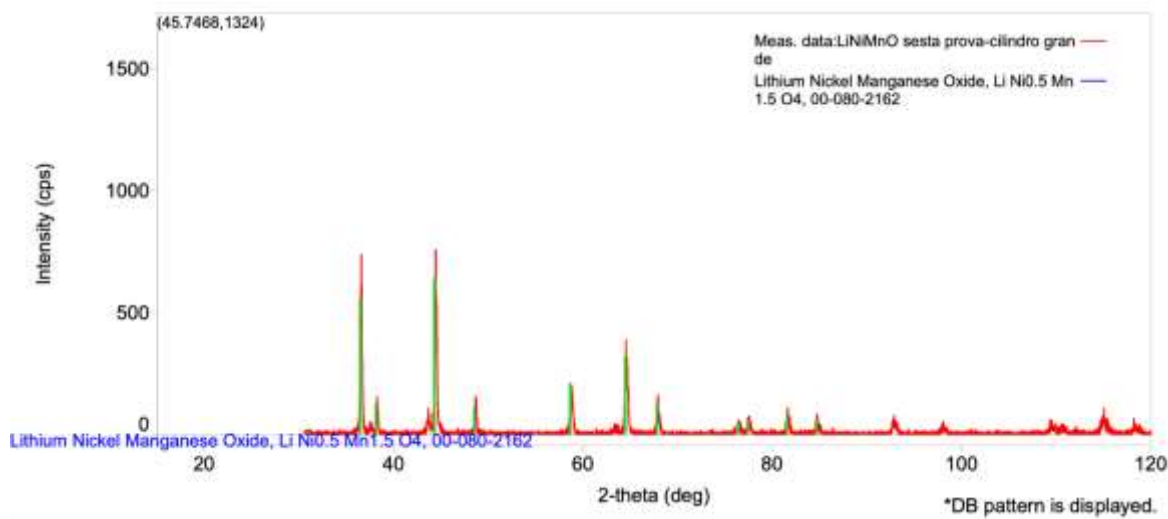


Figura 29 – Diffratogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI VI campione $h=1\text{cm}$.

Caratterizzazione Electrochimica

In questo caso, utilizzando la procedura P10_3, nonostante l'efficienza Coulombica si mantenga prossima a 1, la capacità specifica scende intorno ai 120 mAh/g. (Fig. 30 e 31)

Procedura P10_3:

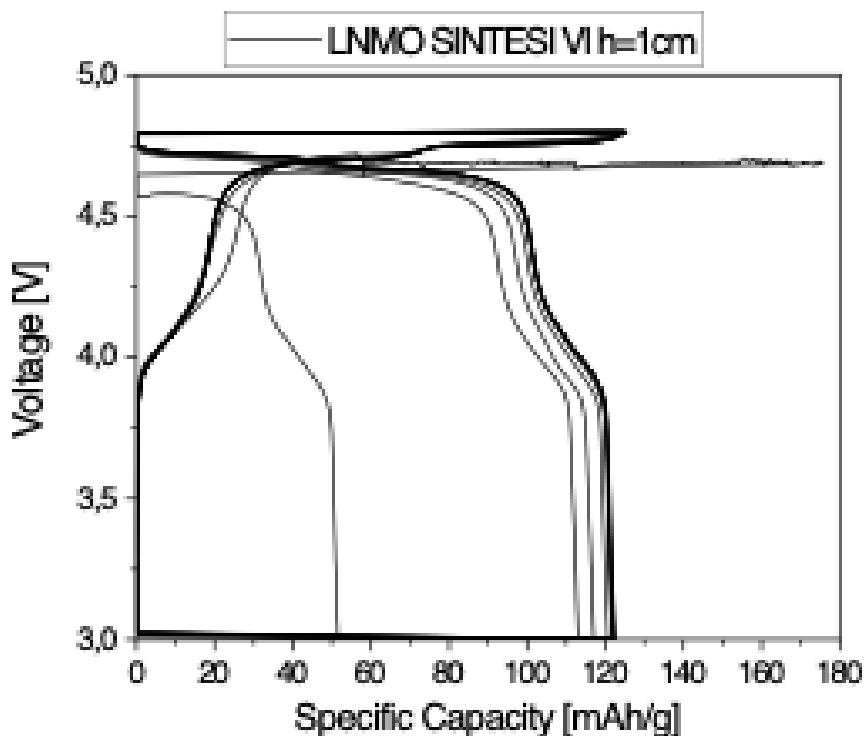


Figura 30 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI VI ($h=1\text{cm}$) caratterizzata con la procedura P10_3.

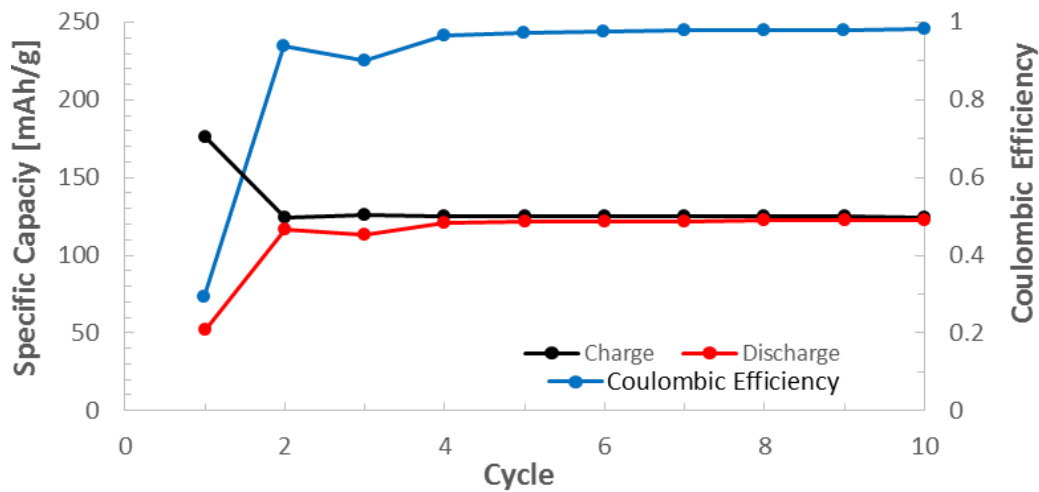


Figura 31 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI VI ($h=1\text{cm}$).

c) $h = 2\text{ cm}$ (Cilindro di diametro interno minore)

In Figura 32 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

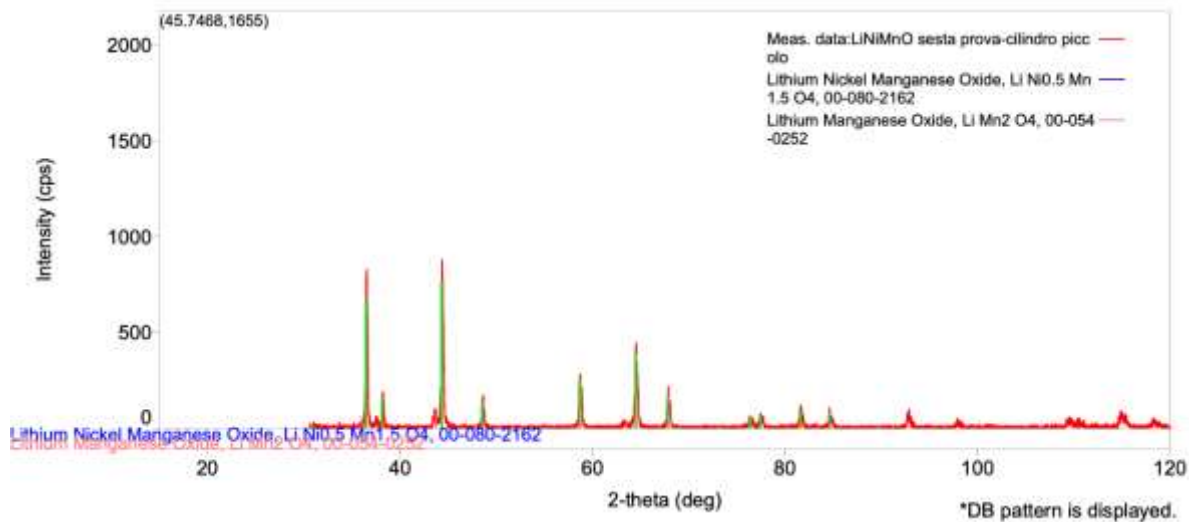


Figura 32 – Diffratogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI VI campione $h=2\text{cm}$.

Caratterizzazione Electrochimica

Anche in questo caso, utilizzando la procedura **P10_3**, nonostante l'efficienza Coulombica si mantenga prossima a 1, la capacità specifica scende e inferiore rispetto a quella ottenuta mantenendo uno spessore del gel di 0.5 cm. (Fig. 33 e 34)

Procedura P10_3:

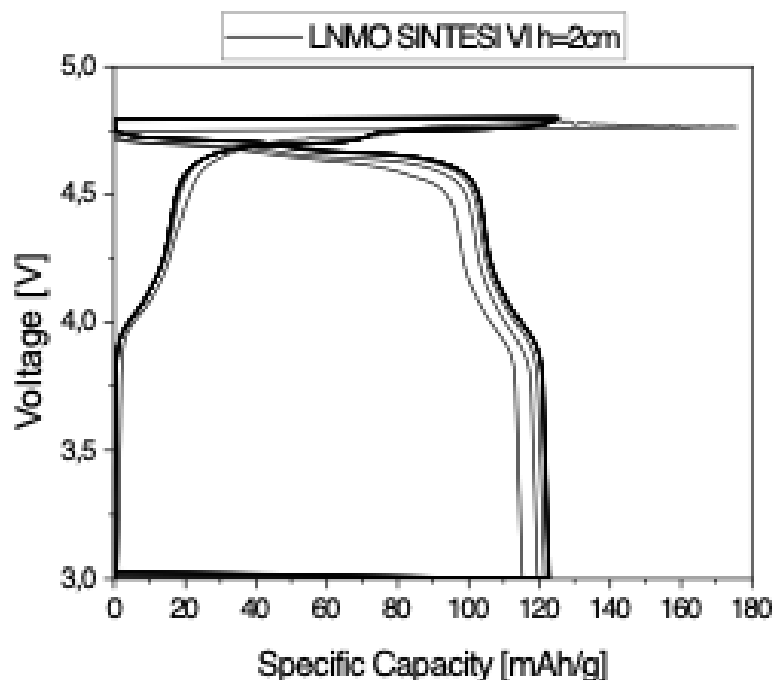


Figura 33 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI VI (h=2cm) caratterizzata con la procedura P10_3.

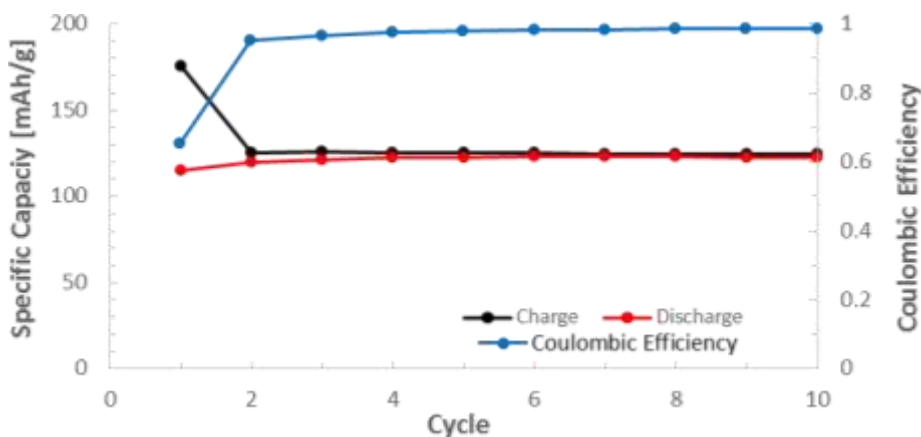


Figura 34 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI VI (h=2cm).

La VI prova è stata caratterizzata da un aumento delle quantità di partenza iniziali di un fattore 5 questo non ha influito sul mescolamento e omogeneizzazione dei tre sali nella fase iniziale della sintesi come confermato dalle buone prestazioni del campione standard.

Invece lo spessore del deposito del gel umido nel crogiolo influenza l'efficacia del trattamento termico: in base alle prestazioni elettrochimiche, si conclude che aumentare lo spessore del gel da 0.5 a 1 o 2 cm determina una diminuzione della capacità specifica (da quasi 140 a meno di 120 mAh/g).

1.3.7. VII SINTESI

In Tabella 9 sono riportati alcuni dati caratteristici della VII SINTESI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi. Con la settima prova allo scopo di velocizzare la procedura di sintesi abbiamo studiato le condizioni operative del trattamento termico procedendo con due diverse velocità di rampa per il riscaldamento.

Tabella 9 - Tabella VII SINTESI

Reagenti	Grammi (mol)	Volume H ₂ O	Prodotto g (mol)	RESA
CH ₃ COOLi · 2H ₂ O	5.1 (0.05)	14 ml	8,32g (0,0455mol)	90,9%
(CH ₃ COO) ₂ Ni · 4H ₂ O	6.2 (0.025)			
(CH ₃ COO) ₂ Mn · 4H ₂ O	18.37 (0.075)			

Procedimento: l'acqua viene preriscaldata a circa 50°C e aggiunta a poco a poco. La soluzione è stata fatta evaporare su piastra fino all'ottenimento del gel (tempo impiegato circa 15 minuti). Il gel è stato spalmato su due crogioli diversi, in modo da formare panetti entrambi di spessore pari a 0.5 cm, secondo le indicazioni ottenute da SINTESI VI. Entrambi i crogioli sono inseriti in forni a muffola a temperatura ambiente, ma hanno subito trattamenti termici differenti:

(a) rampa di riscaldamento pari a 0.5°C/min fino a 800°C, come nel caso della SINTESI IV, quindi corrispondente allo standard;

(b) rampa di riscaldamento pari a 1°C/min fino a 800°C

Entrambi i campioni sono stati mantenuti a 800°C per 4 h.

Per quanto riguarda la procedura standard si è ottenuto: **LNMO std** = 3,8923 g = 0,0213 mol, mentre per la sintesi caratterizzata dalla rampa a velocità pari 1°C/min si è ottenuto **LNMO 1°C/min** = 4,4233 g = 0,0242 mol.

In figura 35 sono riportati gli spettri FT-IR dei due materiali ottenuti con la sintesi VII. Lo spettro del campione LNMO 1°C/min presenta un picco a 650 cm⁻¹ e a 465 cm⁻¹ caratteristici della fase ordinata. Lo spettro del campione standard presenta picchi di entrambi le fasi a significare che il campione è caratterizzato da una miscela delle due.

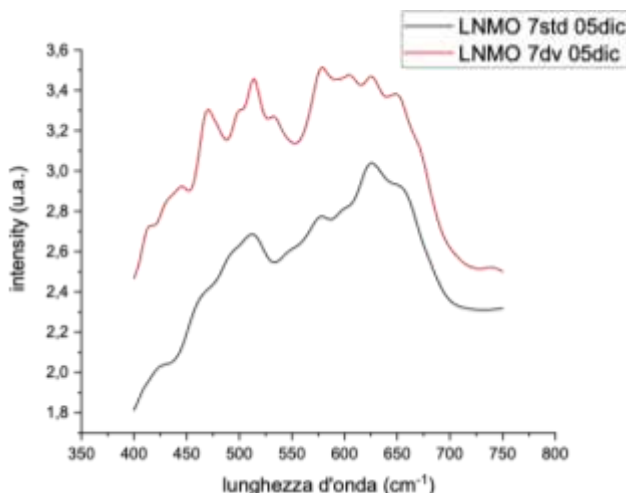


Figura 35 – Analisi FTIR delle polveri di LiNi_{1,5}Mn_{0,5}O₄ del materiale ottenuto nella SINTESI VII.

a) Standard, rampa 0.5°C/min

In Figura 36 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

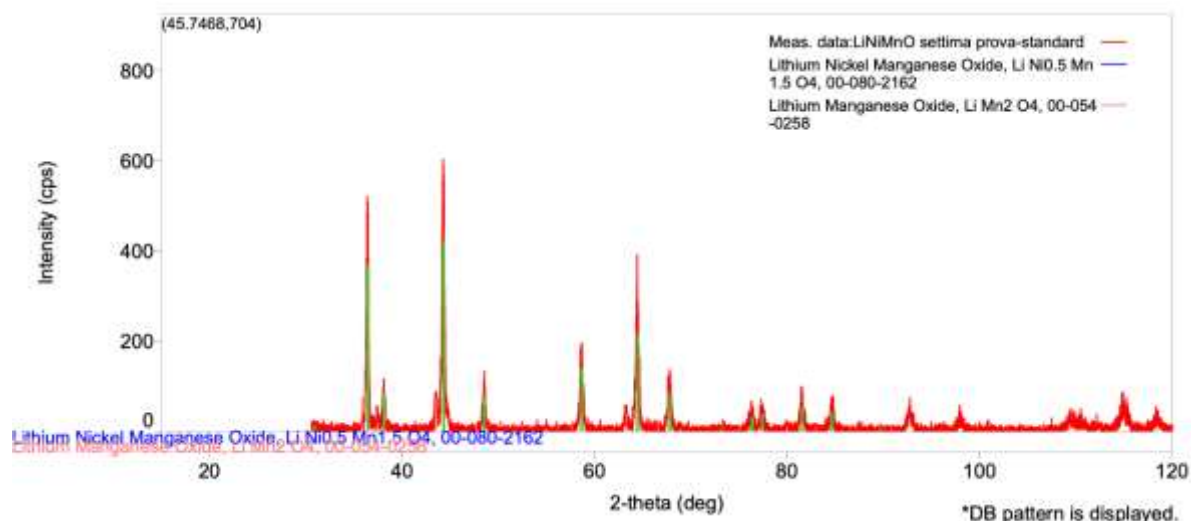


Figura 36 – Diffratogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ottenuto dalla SINTESI VII campione standard.

I test elettrochimici sul materiale standard per la Sitesi VII, utilizzando la procedura **P10_3**, mostrano una capacità specifica di poco inferiore ai 140 mAh/g. Le batterie ciclano in maniera regolare, con ottima reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1) già a partire dal secondo ciclo. (Fig. 37 e 38)

Procedura P10_3:

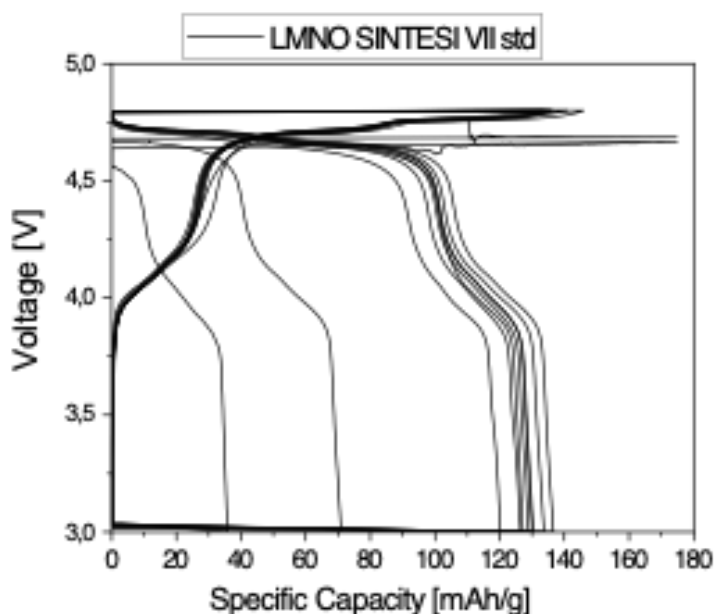


Figura 37 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI VII std caratterizzata con la procedura P10_3.

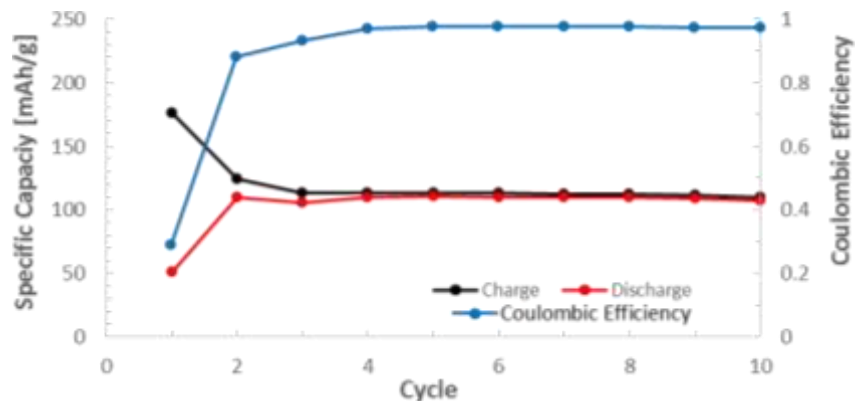


Figura 38 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI VII std.

b) rampa = $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (velocità doppia)

In Figura 39 è riportato lo spettro Raggi X del prodotto finale. I picchi mostrano la formazione dello spinello di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

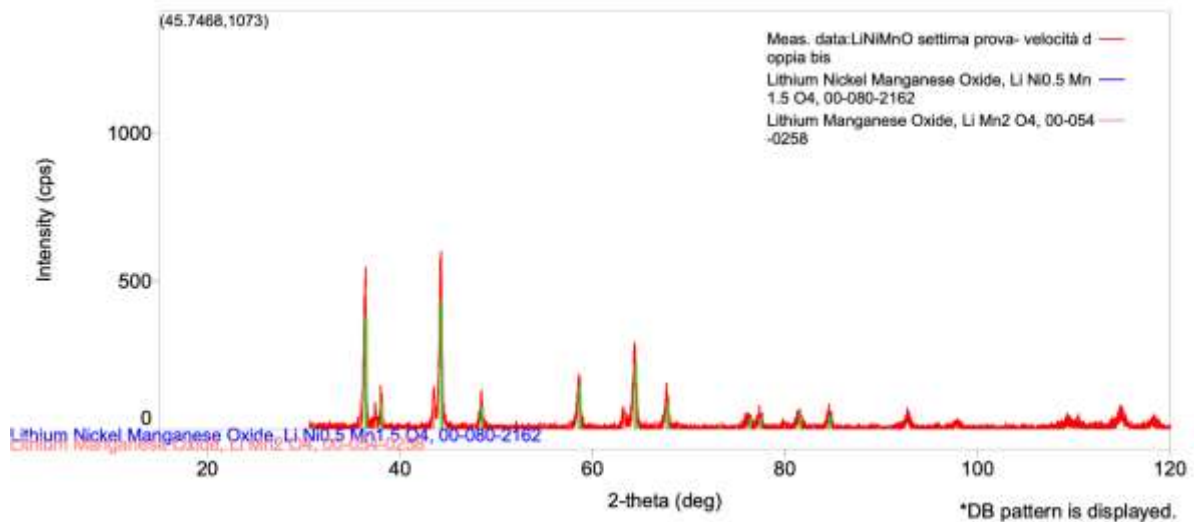


Figura 39 – Diffratogramma del materiale catodico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI VII campione velocità $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Caratterizzazione Elettrochimica

In questo caso, utilizzando la procedura **P10_3** il prodotto mostra una con capacità specifica inferiore ai 110 mAh/g. Le batterie ciclano in maniera regolare, con ottima reversibilità (efficienza Coulombica prossima a 1) già a partire dai primi cicli. (Fig. 40 e 41)

Procedura P10_3:

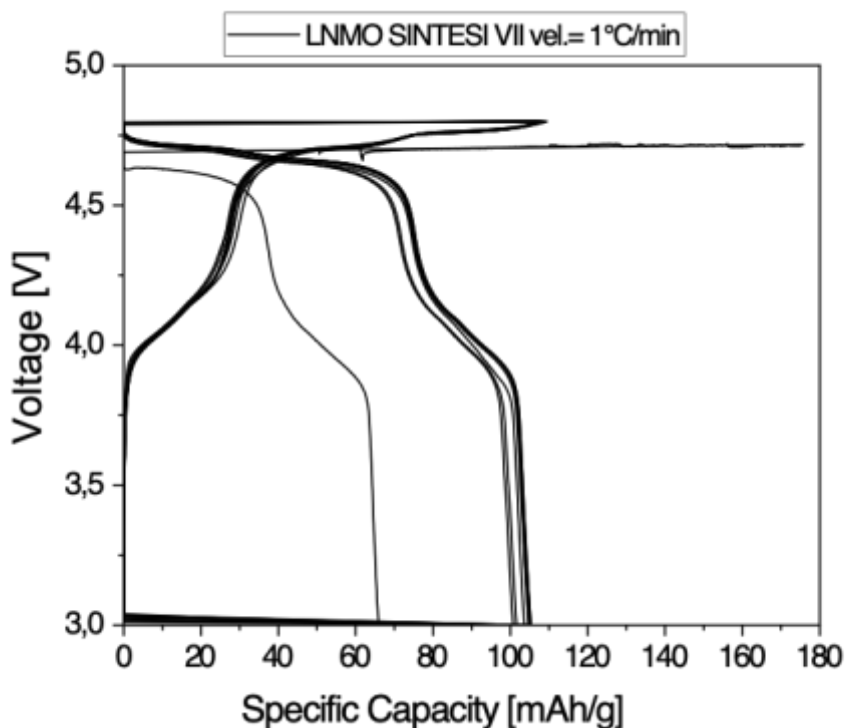


Figura 40 – Capacità specifica della batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuta da SINTESI VII (vel.=1) caratterizzata con la procedura P10_3.

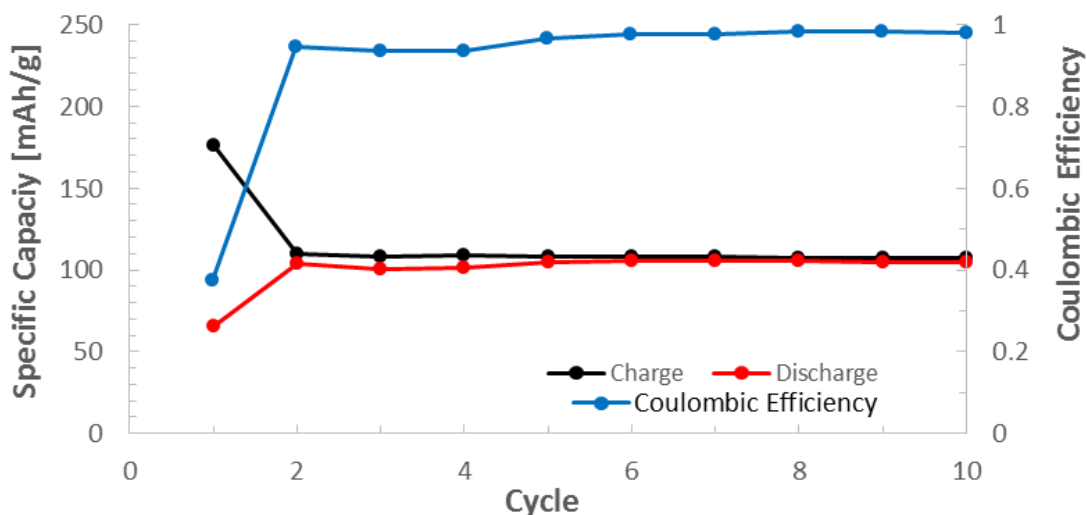


Figura 41 – Andamento della efficienza Coulombica (blu) e della capacità specifica in carica (nero) e in scarica (rosso) per la batteria con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ottenuto da SINTESI VI (vel=1°C/min).

La velocità di riscaldamento influenza l'efficacia del trattamento termico: in base alle prestazioni elettrochimiche, si conclude che aumentare la velocità di riscaldamento da 0.5°C/min a 1°C/min determina una diminuzione della capacità specifica (da quasi 140 a meno di 110 mAh/g).

3. SCHEDA TECNICA PRODOTTO

LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ standard di riferimento

Prodotto Desiderato:

LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄

M_w= 183

Capacità Teorica LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄:

$C_t = (1/PM) * (96486/3600) = 146.5 \text{ mAh/g}$

Caratterizzazione CHIMICO-FISICA

Di seguito (Fig. 42) sono riportati i picchi di riferimento per lo spinello di LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, gli spettri raggi X del materiale sintetizzato deve essere caratterizzato dalla presenza di questi picchi per essere considerato di buona qualità. In figura 42 è riportata la struttura geometrica della cella cristallina dello spinello.

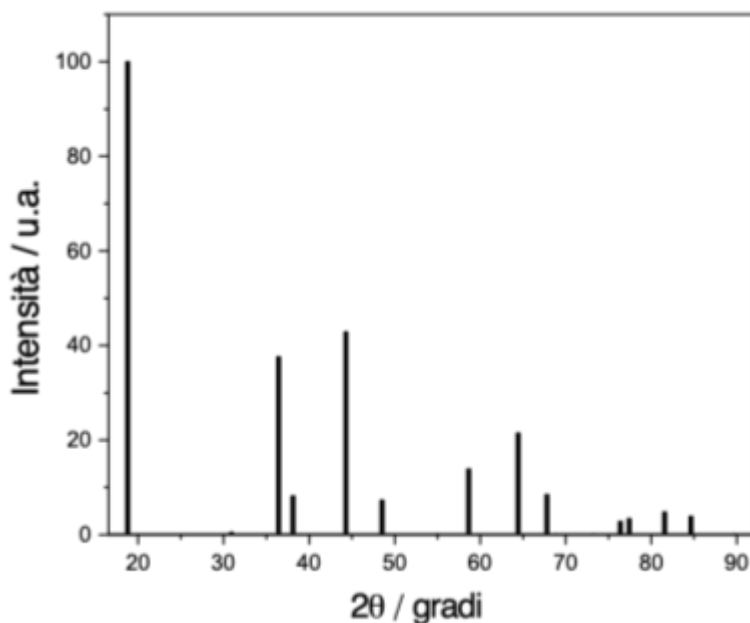


Figura 42 - Picchi di riferimento raggi X (scheda 01-080-2162) per lo spinello di LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄

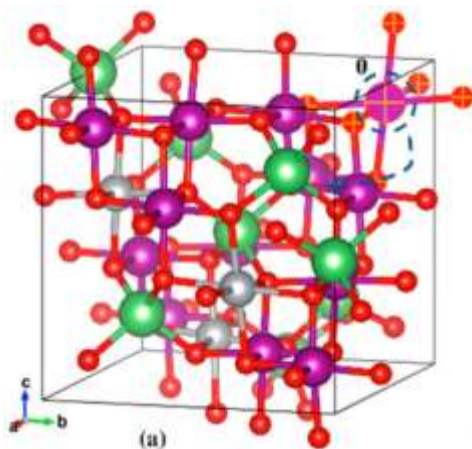


Figura 43 - Struttura geometrica del LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄: Li (verde), Ni (argento), Mn (viola), O (rosso).

Test elettrochimici

Nel grafico (Fig.44) sono riportate le prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica (mAh/g) di un elettrodo realizzato con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sintetizzato in laboratorio dopo aver ottimizzato i parametri del processo. Come si può vedere, l'elettrodo ha una capacità specifica compresa tra i 150 e i 140 mAh/g, vicino alle massime prestazioni teoriche del materiale (146.5 mAh/g a C/10).

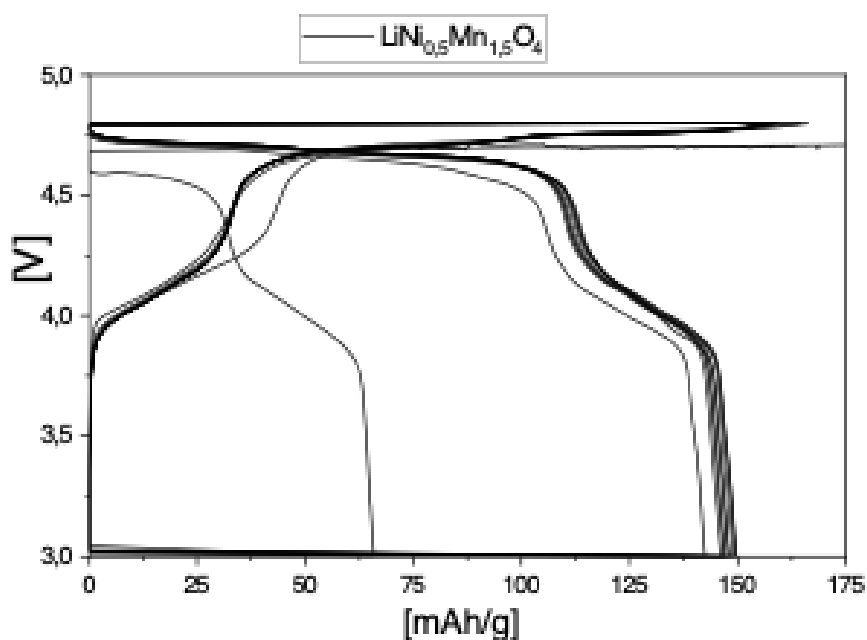


Figura 44 - Profili di carica e scarica di 10 cicli a C/10 per le batterie con il $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ di riferimento prodotto in laboratorio.

4. Valutazione tecnico-economica

LNMO è un materiale con caratteristiche elettrochimiche paragonabili a quelle di materiali catodici di futura generazione ad alto tasso di nickel (NCA, NMC, ecc.) ma, rispetto a questi, l'assenza di cobalto ed il minore contenuto di nickel lo rendono attraente dal punto di vista economico.

Tra le batterie al litio attualmente proposte, quelle contenenti LNMO presentano una delle tensioni più elevate: un potenziale nominale di batteria di 4,7 V rispetto ai 3,7 V degli altri materiali catodici produce un incremento di energia di circa il 25%. Questa caratteristica ha come immediata conseguenza una netta riduzione e semplificazione dei collegamenti necessari al sistema di accumulo per ottenere i richiesti livelli di tensione. Nel caso di un veicolo elettrico si avrebbe una riduzione del 25% di celle per ottenere lo stesso livello di tensione come pure una riduzione di materiali non attivi con conseguente minor complessità e costo del sistema.

Per il confronto tecnico-economico tra batterie con diversi materiali catodici si sono sviluppati modelli che tengono conto delle proprietà fisiche ed elettrochimiche dei materiali presenti nella batteria come pure dei processi di produzione, delle dimensioni delle celle finali e della scala di produzione attesa. Programmi come BatPaC (Battery Performance and Cost) [5], sviluppato dall'Argonne National Laboratory o il CellEst (Cell Energy and Cost model) [6] dall'Università di Munster (IfbM), permettono il confronto e l'analisi dei costi dei vari componenti la batteria in funzione sia dell'elettrochimica della cella che delle fluttuazioni dei costi dei materiali grezzi all'origine.

In tabella 10, ad esempio, sono riportate le prestazioni di una cella di volume prefissato (0.233 L) costituita da diversi materiali catodici (anodo Grafite).

Tabella 10 – Prestazioni per una cella di volume fissato (0.233 L) con diversi materiali catodici (CellEst).

Yielding the Following Results per Cell Chemistry:			
Cell Chemistry	Total Stacks per Cell (#)	Cell Energy (Wh)	Cell Capacity (Ah)
NMC-111 // Gr	62	85.5	23.10
NMC-442 // Gr	61	86.9	23.47
NMC-532 // Gr	60	88.2	23.83
NMC-622 // Gr	59	92.1	24.88
NMC-811 // Gr	57	94.2	25.45
NCA // Gr	57	94.7	25.60
LR-NMC // Gr	54	99.4	27.23
LNMO // Gr	68	87.6	19.05

Si nota, per il LNMO, l'alto numero di *stacks* per cella (a pari volume) e una discreta energia di cella dovuta all'elevata tensione nominale.

La figura 45 mostra invece il confronto del costo totale e dei singoli materiali costituenti (catodo, anodo, separatori, elettrolita, ecc.), calcolati sempre secondo il modello CellEst, di celle realizzate con dieci diversi materiali catodici. Dalla figura si nota come il LNMO sia tra i più convenienti economicamente per l'assenza di cobalto e l'alta densità di energia.

L'assenza di cobalto nelle batterie con catodo LNMO, oltre ad abbassarne il costo, svincola la previsione di costo da fluttuazioni del prezzo del materiale grezzo, legate ad una forte concentrazione geografica, ad instabilità politiche ed a variabilità economiche (Tabella 11).

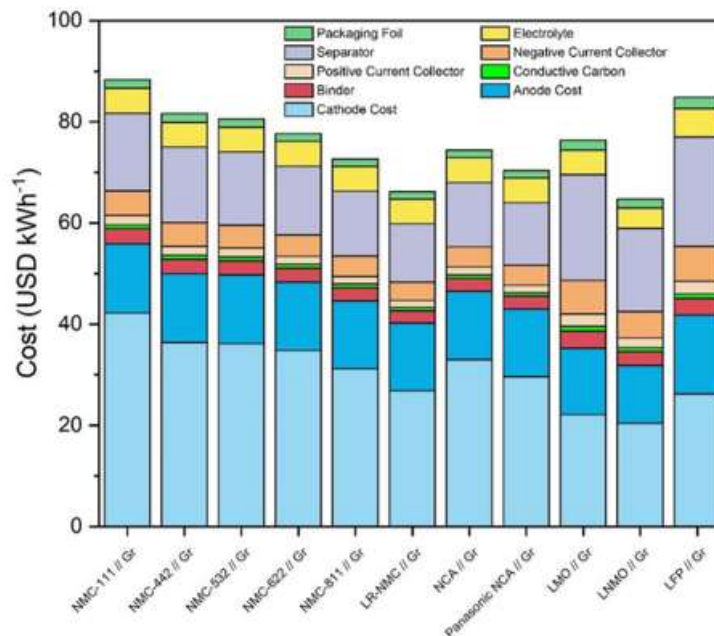


Fig. 45– Costi dei materiali e componenti per una singola cella per diversi materiali catodici (modello CellEst).

Tabella 11 – Prezzi di materiali grezzi per materiali catodici nel tempo.

Raw Material	Average 2011	Average 2017	Average 2018 (Jan–Oct)	March 2018 Price Peak ¹
Li ₂ CO ₃	4.37	9.32	16.50	-
Cobalt	43.29	38.24	80.49	95.50
Nickel	25.88	11.24	8.93	13.32
Manganese	3.93	1.89	2.06	-
Iron	0.19	0.08	0,06	-
Aluminum	2.71	1.77	1.89	2.06

All numbers in USD kg⁻¹. Data from metalary.com.

¹Data from London Metal Exchange.

Tale criticità (circa la metà del cobalto prodotto mondialmente è utilizzato in batterie ricaricabili) è messa in evidenza dall'istituzione a livello europeo dell'Ad-Hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials for the EU nel 2010 che ha identificato, tra gli altri, appunto il cobalto.

Poiché il costo dei materiali catodici può costituire circa il 50% del costo finale della batteria, l'analisi degli andamenti e della costanza dei costi dei materiali grezzi (in particolare cobalto e nickel) sono critici per valutare quali tecnologia possa risultare più conveniente e meno soggetta alle variazioni e criticità del mercato. Il nickel non è al momento riconosciuto così critico come il cobalto.

Mentre il nickel può essere visto come un sostituto del cobalto nelle batterie, al fine di aumentare la densità di energia diminuendone contemporaneamente il costo, è importante osservare che si potrebbero evidenziare in futuro dei problemi di approvvigionamento e quindi fluttuazioni di costo. Un esempio dell'estrema sensibilità dei costi delle varie tecnologie dei materiali catodici in funzione delle variazioni dei prezzi dei materiali grezzi può essere osservato nella Tabella 12. Qui si può notare come il LNMO, che contiene nickel ma non cobalto, aumenta solo del 4.67% (LFP e LMO, senza cobalto e nickel, non sono mostrati in quanto variazioni nulle).

Tabella 12 – Confronto dei costi dei materiali catodici mediante modello CellEst nel periodo gennaio 2017-marzo 2018.

Cathode Active Material	January 2017 (USD kWh ⁻¹)	March 2018 (USD kWh ⁻¹)	Increase (%)
NMC-111	39.63	64.82	63.56
NMC-442	34.60	49.88	44.16
NMC-532	34.35	49.43	43.90
NMC-622	33.05	47.51	43.75
NMC-811	29.83	38.10	27.72
NCA	31.40	42.77	36.21
LR-NMC	25.79	35.51	37.69
LNMO	20.15	21.09	4.67

Dal confronto tecnico-economico con batterie al litio con diversi catodi e dalle osservazioni delle variazioni storiche dei materiali grezzi, si può dedurre che il catodo di LNMO risulta meno sensibile a fluttuazioni ed incertezze sulla disponibilità e costi nell'approvvigionamento di cobalto pur offrendo buone prestazioni elettrochimiche.

5. Conclusioni

L'attività prevista dal WP1 LA10 dell'accordo di programma triennale 2019-2021 prevedeva i per il primo anno lo sviluppo del processo di produzione e la verifica della sua scalabilità per la sintesi di 1 Kg del materiale catodico a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ con il requisito di avere un materiale di elevata qualità, almeno pari a quello ottenuto in scala da laboratorio.

All'ottimizzazione della procedura di sintesi in termini di *scale up* si è giunti dopo varie prove, finalizzate alla semplificazione dei passaggi di sintesi. Per validare le modifiche apportate, il $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$ ottenuto in ciascuna prova è stato utilizzato per la realizzazione di elettrodi da inserire in batterie. Le prestazioni elettrochimiche di tali elettrodi in termini di capacità specifica (mAh/g) sono state confrontate con quelle ottenute con il materiale standard.

La sintesi su piccole quantità è stata studiata in funzione di una sua fattibilità in termini di larga scala, sono stati perciò analizzate le caratteristiche di sintesi ritenute più critiche tale passaggio: la quantità di acqua da aggiungere nella fase di miscelazione dei tre sali e le condizioni operative del trattamento termico.

Per quanto riguarda il primo punto lo scopo era quello di usare la minima quantità di acqua che occorre per ottenere una soluzione limpida e trasparente. La riduzione della quantità di acqua di solubilizzazione ha il grande vantaggio di ridurre i tempi di evaporazione della stessa per la formazione del gel da inserire nel forno per il trattamento termico. Le strade intraprese sono state principalmente due: l'utilizzo di acqua leggermente riscaldata e la solubilizzazione frazionata dei tre acetati.

La procedura è stata ottimizzata riuscendo a realizzare un gel umido con pochi ml di acqua leggermente riscaldata e in cui sono intimamente miscelati i tre precursori. Il gel ha anche la caratteristica di poter essere manipolato facilmente e così inserito senza perdita di materiale nei crogioli per il trattamento termico.

Nel caso del trattamento termico le procedure di sintesi hanno seguito due strade fondamentali, una prima ipotesi è stata quella di inserire il gel dei tre acetati bene essiccato, così da avere un gel più cristallino, in forno preriscaldato a 800 °C per 4 ore. Una seconda via ha previsto una variazione delle condizioni operative caratteristiche del trattamento termico partendo dal gel più umido e procedendo con una rampa di riscaldamento del forno molto lenta.

L'inserimento in forno a temperatura ambiente e poi riscaldato con una lenta rampa alla temperatura di interesse, si è dimostrata la strada vincente. Sono state fatte due sperimentazioni: la prima sulla altezza dello spessore del gel deposto nei crogioli e la seconda sulla variazione della velocità di rampa.

I migliori risultati si sono avuti con uno spessore del gel di altezza pari a 0,5cm e una velocità di rampa pari a 5°C/min. Nel secondo anno dell'attività "*Scale up* dei processi produttivi" è prevista la produzione di un kilogrammo di questo materiale secondo il processo di sintesi identificato in questo primo anno.

6. Riferimenti bibliografici

1. X. Fang, Y. Lu, N. Ding, X.Y. Feng, C. Liu, C.H. Chen “Electrochemical properties of nano- and micro-sized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized via thermal decomposition of a ternary eutectic Li–Ni–Mn acetate” *Electrochimica Acta* 55, (2010) 832–837.
2. H.Fang, Z.Wang B.zhang, X. Li, G. Li “High performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials synthesized by a combinational annealing method” *Electrochem. Comm.*, 9 (2007) 1077-1082.
3. W. Liu, Q. Shi, Q.Qu, T.Gao, G.Zhu, J. Shao and H. Zheng, “Improved Li-ion diffusion and stability of a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode through in situ co-doping with dual-metal cations and incorporation of a superionic conductor” *J.Mater.Chem.A*, 5 (2017) 145-154.
4. S.R. Li, C.H. Chen, J. Camardese and J.R. Dahn “High Precision Coulometry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ Coin Cells” *J. Electrochem. Soc.*, 160 (9) (2013) A1517-A1523
5. www.anl.gov/tcp/batpac-battery-manufacturing-cost-estimation
6. www.mdpi.com/xxx/s1