



Ricerca di Sistema elettrico

## Metodo di sintesi del $\text{MeNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ in scala da laboratorio

C. Paoletti, S. Galli, L. Della Seta, A. Aurora, Pierpaolo Prosini,  
F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali

## METODO DI SINTESI DEL $\text{MeNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ IN SCALA DA LABORATORIO

C. Paoletti<sup>1</sup>, S. Galli<sup>1</sup>, L. Della Seta<sup>1</sup>, A. Aurora<sup>1</sup>, P.P. Prosini<sup>1</sup>, F.A. Scaramuzzo<sup>2</sup>, M. Pasquali<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ENEA

<sup>2</sup> Università Sapienza

Dicembre 2020

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico"

Linea di attività: LA 26 - *Scale-up di processi produttivi 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone-ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini-ENEA

## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO.....   | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....   | 5  |
| 2 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .....  | 6  |
| 2.1 SCALE-UP DEL PROCESSO DI SINTESI DEL LNMO.....  | 6  |
| 2.2 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI 1KG DI $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ E APPARECCHIATURA SPERIMENTALE..... | 7  |
| 2.3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA: RAGGI X E MORFOLOGICA TRAMITE SEM.....  | 7  |
| 2.4 PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE DEL $\text{LiNiMnO}_4$ .....  | 11 |
| 2.4.1 <i>Vassoio I</i> .....  | 11 |
| 2.4.2 <i>Vassoio II</i> .....   | 12 |
| 2.4.3 <i>Vassoio III</i> .....  | 13 |
| 2.5 TEST VASSOIO NUOVO E VASSOIO USATO.....   | 14 |
| 2.5.1 <i>Vassoio nuovo</i> .....  | 14 |
| 2.5.2 <i>Vassoio usato</i> .....  | 15 |
| 3 $\text{NaNi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ .....   | 17 |
| 3.1 I SINTESI.....  | 17 |
| 3.2 II SINTESI.....   | 20 |
| 3.3 III SINTESI.....  | 23 |
| 3.4 IV SINTESI.....   | 26 |
| 3.5 V SINTESI.....  | 29 |
| 3.6 VI SINTESI.....   | 32 |
| 4 CONCLUSIONI.....  | 37 |
| 5 APPENDICE.....  | 38 |
| 6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....  | 40 |

## Sommario

Nel seguente rapporto tecnico sono riportate le attività svolte per il secondo anno dell'accordo di programma triennale 2019-2021 riguardanti il WP1 LA10.

Il lavoro previsto era suddiviso in due attività principali:

- Produzione su larga scala (1 Kg di materiale) del  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  studiato e caratterizzato l'annualità precedente
- Lo studio della sintesi di un secondo materiale catodico da utilizzare nelle batterie sodio-ione

Per quanto riguarda la prima parte, in questo secondo anno si è proceduto alla sintesi di una quantità significativa dello spinello di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Il processo prevede due passaggi fondamentali che sono una miscelazione omogenea dei reagenti e un trattamento termico atto alla formazione di un buon prodotto finale.

In particolare questa fase di cottura in muffola ha incentrato le attività del secondo anno sull'acquisto di attrezzature e sui test sperimentali delle stesse. Sono stati acquistati una serie di vassoi in allumina di dimensioni opportune così da inserirne più di uno nella muffola ed avere la cottura simultanea di maggior materiale, parallelamente sono stati eseguiti dei test sulla capacità di rottura alle alte temperature e in funzione della velocità di rampa, nonché sull'effetto delle prestazioni del materiale calcinato su un vassoio già utilizzato per precedenti cotture.

La sintesi su larga scala ha prodotto un buon materiale con prestazioni in cella confrontabili a quelle del materiale standard ottenuto su scala di laboratorio.

La seconda attività prevista quest'anno prevedeva lo studio e l'ottimizzazione in termini di passaggio di scala della sintesi di un materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  usato per le batterie sodio-ione. La sintesi a stato solido presa in considerazione, è molto simile a quella usata per la produzione dello spinello di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  con la sola differenza che è aggiunto un ulteriore reagente: l'acetato di Na. La sintesi è stata studiata concentrandosi principalmente sulle condizioni operative caratteristiche del trattamento termico variando la temperatura finale di cottura o il tempo di stasi e sull'introduzione di un passaggio di macinazione del materiale dopo un prima fase del trattamento termico. Sono state effettuate sei prove tutte con una resa maggiore dell'80 % ma con capacità specifica molto variabile e che solo per un campione ha raggiunto valori più che discreti sui 90mAh/g.

Nel terzo anno verrà affrontato il processo su larga scala e la produzione di un kilo di questo materiale catodico, ma sarà necessario ripetere alcune prove di sintesi per definire meglio i parametri del processo.

## 1 Introduzione

L'attività prevista per il WP1 LA10, dell'accordo di programma triennale 2019-2021, prevedeva per il secondo anno la produzione di 1 Kg del materiale catodico  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LNMO). Il requisito fondamentale era di ottenere un materiale di elevata qualità, almeno pari a quello sintetizzato su scala da laboratorio.

Nel precedente anno erano stati studiati i passaggi più critici della sintesi per l'eventuale passaggio di *scale-up*: la miscelazione dei reagenti e la cottura. Nel rapporto tecnico RdS/PTR2019/100 [1] sono stati riportati i risultati ottenuti per ottimizzare il procedimento su larga scala:

- per la prima fase in cui si ha la formazione di un gel umido è possibile usare pochi ml di acqua leggermente riscaldata e in cui vengono intimamente miscelati i tre precursori.

Il gel ha la caratteristica di poter essere manipolato facilmente e così inserito senza perdita di materiale nei crogioli per il trattamento termico.

- per la seconda fase del procedimento sono stati individuati i parametri di cottura che consentono di sintetizzare un buon materiale. A questo scopo 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.

Questo ci ha permesso di individuare l'attrezzatura più idonea per il processo di produzione del materiale in esame per la quantità di un Kilo.

Oltre alla sintesi quantitativa dello spinello di LNMO, nel secondo anno dell'AdP era previsto lo studio della reazione di sintesi per un materiale catodico usato in batterie Na-ione. Anche in questo caso lo scopo è quello di analizzare i passaggi della sintesi per uno *scale-up* della produzione.

Le **batterie a ioni di sodio** rappresentano una delle alternative al litio pensate per l'accumulo energetico su larga scala. L'interesse per queste batterie nasce soprattutto per le caratteristiche intrinseche del sodio: è economico, abbondante e soprattutto ecocompatibile [2].

La scelta è caduta sul  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  già in parte caratterizzato e investigato l'anno precedente nell'attività LA 3-1 come descritto nel rapporto tecnico RdS/PTR2019/093 [3] e che aveva mostrato alcune criticità, soprattutto per quanto riguarda la stabilità ad alta tensione di lavoro anche se si è dimostrato il candidato più promettente come catodo per batterie sodio-ione.

La sintesi prevede una reazione a stato solido molto simile nel procedimento a quella usata per il  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  con la principale differenza di introdurre come reagente anche il sale acetato di Na.

La sintesi di laboratorio, definita negli anni precedenti, è stata studiata in funzione di una sua fattibilità in termini di larga scala e sono stati analizzate le caratteristiche del processo ritenute più critiche per un passaggio su larga scala. In particolare 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 in cui i quattro acetati siano totalmente disciolti e miscelati. 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.

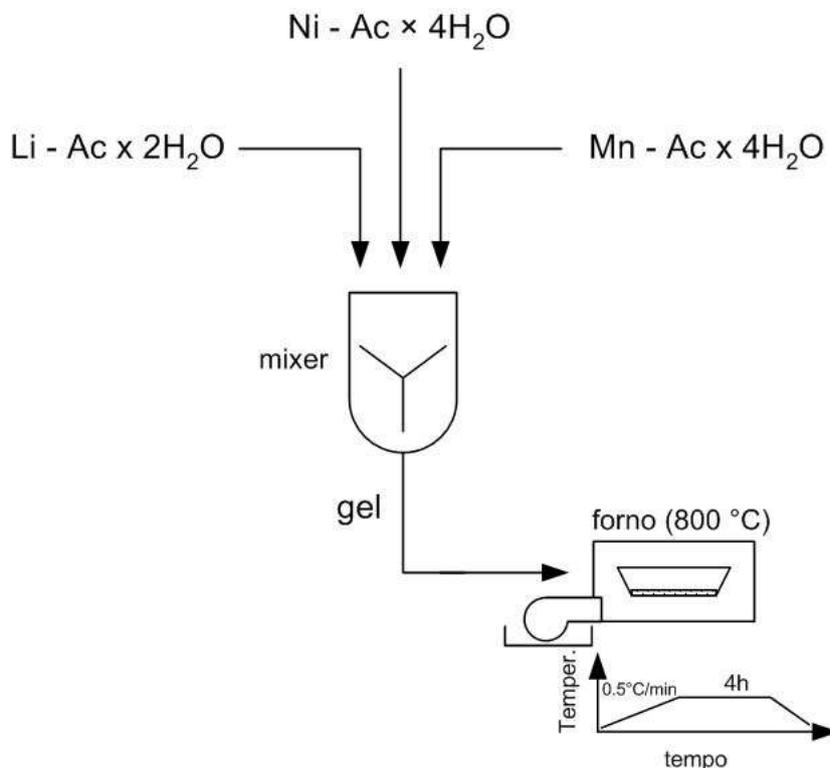
La procedura è stata ottimizzata riuscendo a realizzare un gel umido con pochi ml di acqua leggermente riscaldata e in cui sono intimamente miscelati i quattro precursori. Il gel ha anche la caratteristica di poter essere manipolato facilmente e così inserito senza perdita di materiale nei crogioli per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

Nel caso del trattamento termico i test effettuati hanno seguito due strade fondamentali: una prima via ha previsto la variazione delle condizioni operative caratteristiche del trattamento termico variando la temperatura finale di cottura e una seconda via ha previsto l'introduzione di un passaggio di macinazione del materiale dopo una prima fase del trattamento termico. Questo al fine di migliorare l'omogeneizzazione del materiale prima della cottura finale.

Per validare le modifiche apportate, il  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  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 ottenuto per via standard.

## 2 LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>

### 2.1 Scale-up del processo di sintesi del LNMO



**Figura 1 – Schema processo di sintesi LNMO**

Come già descritto nel precedente rapporto tecnico la sintesi del LNMO si basa sulla reazione ad alta temperatura tra gli acetati di Li, Mn, Ni [1].

Il processo di scale up (Fig.1) è stato sviluppando individuando due fasi principali nella sintesi del materiale: una prima fase di miscelazione in cui i sali sono stati solubilizzati nella minore quantità d’acqua possibile in modo da ottenere una buona omogeneizzazione e la formazione di un gel umido facilmente manipolabile. Una seconda fase caratterizzata da un trattamento termico ad alta temperatura trattati in muffola a  $800^\circ\text{C}$  per almeno 4h.

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.

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.

In tabella 1 sono riportate le quantità di reagenti usate, la quantità d’acqua in cui sono stati disciolti i sali e la quantità di spinello ottenuta.

**Tabella 1 - Sintesi Scale-up del LNMO**

| Reagenti   | Grammi (mol)       | Volume H <sub>2</sub> O | Prodotto g (mol) | RESA |
|--|--------------------|-------------------------|------------------|------|
| $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 153,00 g (1,5mol)  | 90 ml                   | 262,35(1,5mol)   | 100% |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 186,00 g (0,75mol) |                         |                  |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 551,1 g (2,25mol)  |                         |                  |      |

## 2.2 Descrizione del processo di produzione di 1kg di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ e apparecchiatura sperimentale

Per la I fase di miscelazione, in cui la formazione del gel è il passaggio fondamentale, è stata individuata come apparecchiatura più idonea un miscelatore con contenitore riscaldante per effettuare contemporaneamente l'agitazione della soluzione e l'evaporazione dell'acqua.



Figura 2 – Foto del  $\text{LNMO}_4$  prima trattamento termico

Per la fase II sono stati acquistati dei vassoi in allumina di dimensioni 20x20 cm così da poter inserirne in muffola due contemporaneamente. Il gel è stato spalmato sulla superficie dei vassoi con uno spessore di 0,5 cm come studiato nel precedente lavoro (Fig.2), sono stati riempiti tre vassoi di cui due “cotti” nella stessa muffola e uno “cotto” in un altro forno. Dopo il trattamento termico il materiale ottenuto è stato recuperato e inserito in tre contenitori di vetro (Fig.3).



Figura 3 – Foto del  $\text{LNMO}_4$  dopo trattamento termico

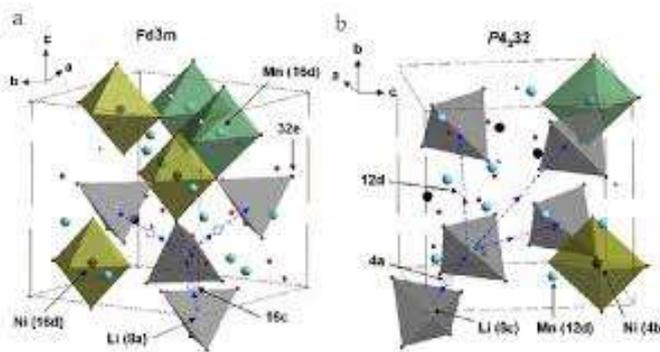
## 2.3 Caratterizzazione chimico-fisica: Raggi X e morfologica tramite SEM

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).

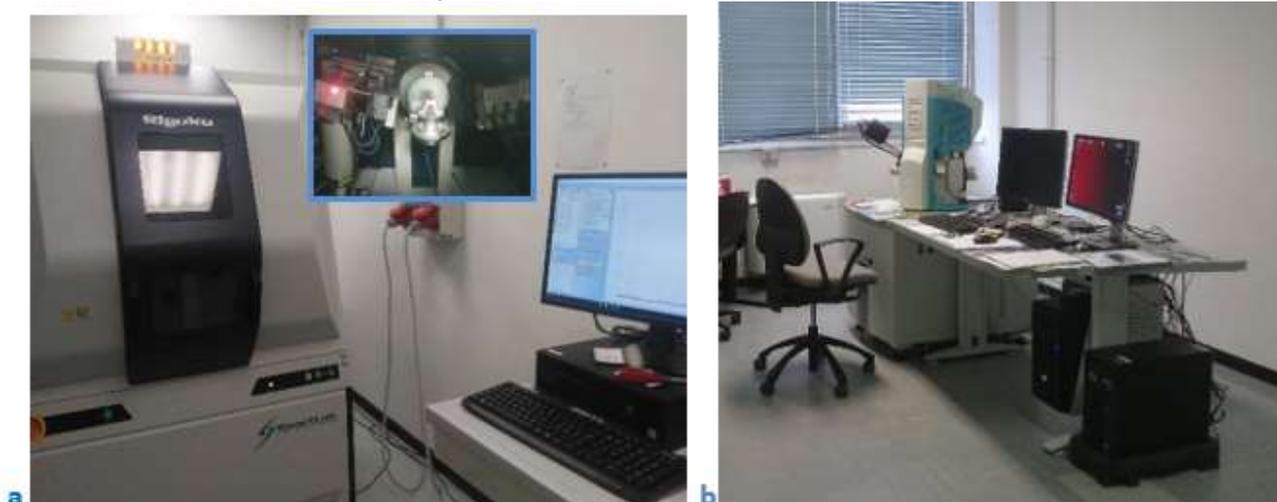
Nella fase disordinata Fd3m gli ioni  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  sono distribuiti in maniera casuale nei siti ottaedrici.

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. 5a) equipaggiato con anodo di Rame ( $CuK\alpha$  radiation) rotante ad alta potenza 9kW. I diffrattogrammi sono stati registrati da  $2\theta=10$  a  $2\theta=120$  in steps da  $0.01^\circ$  con esposizione di 2 secondi per step. La caratterizzazione morfologica è stata fatta con un microscopio a Scansione Elettronica *Tescan VEGA3* con sorgente  $LaB_6$  accoppiato con *EDAX element* per le misure EDX (Fig.5b).



**Figura 4 - Le due fasi della struttura del  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  di tipo spinello: la fase disordinata caratterizzata dal gruppo spaziale Fd3m e la fase ordinata P4332.**



**Figura 5 – a) Diffrattometro raggi X RIGAKU SmartLab e b) Microscopio elettronico con EDX**

I diffrattogrammi (Fig. 6, 7, 8) del materiale ottenuto dai tre vassoi mostrano la formazione dello spinello di  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  in fase ordinata. Questo è possibile dedurlo dalla percentuale in peso degli elementi individuato con analisi EDX.

Le immagini SEM (Fig. 9, 10, 11) mostrano del materiale polveroso con particelle di dimensioni di qualche micron, agglomerate in strutture più grosse. Le analisi EDX della distribuzione degli elementi Ni e Mn mostrano una dispersione omogenea ed uniforme in tutte le zone del campione analizzate. Dal punto di vista morfologico e chimico-fisico si può affermare che i campioni di  $LiNiMnO_4$  ottenuti dai tre vassoi sono identici.

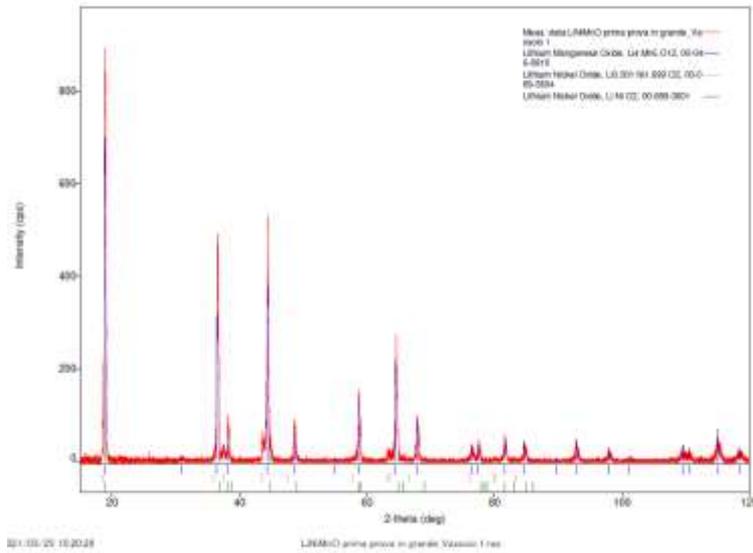


Figura 6 – Diffrattogramma del materiale catodico  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vassoio I

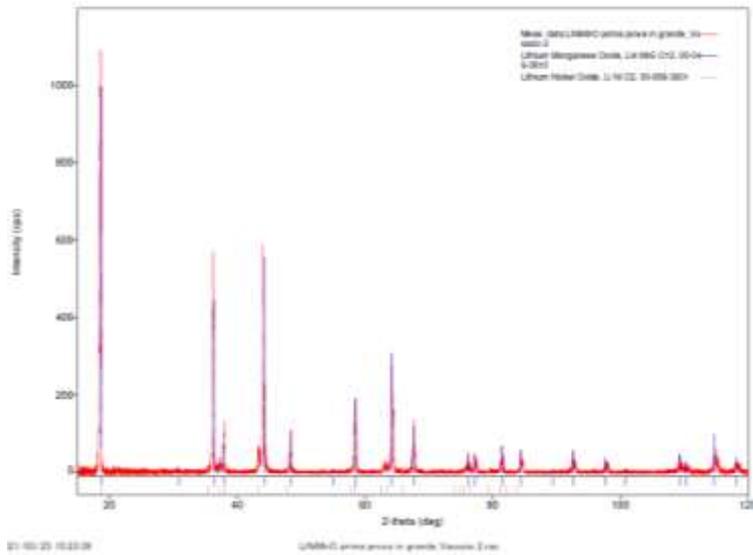


Figura 7 – Diffrattogramma del materiale catodico  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vassoio II

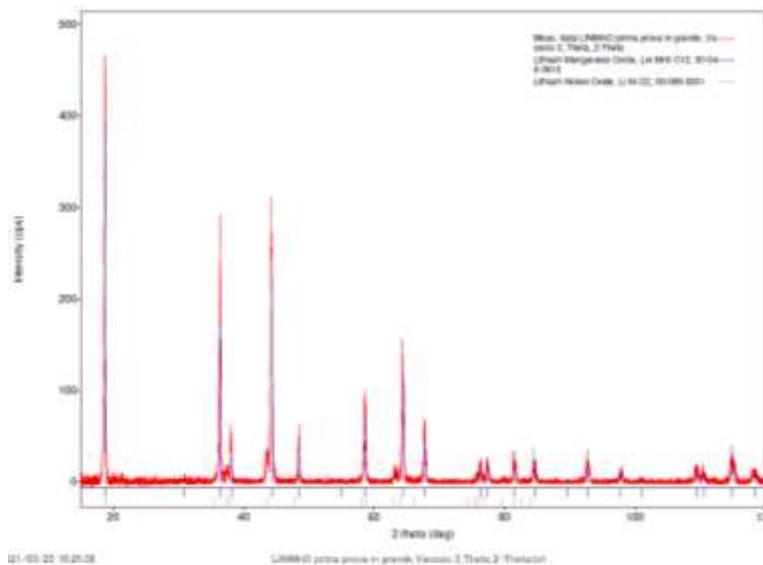
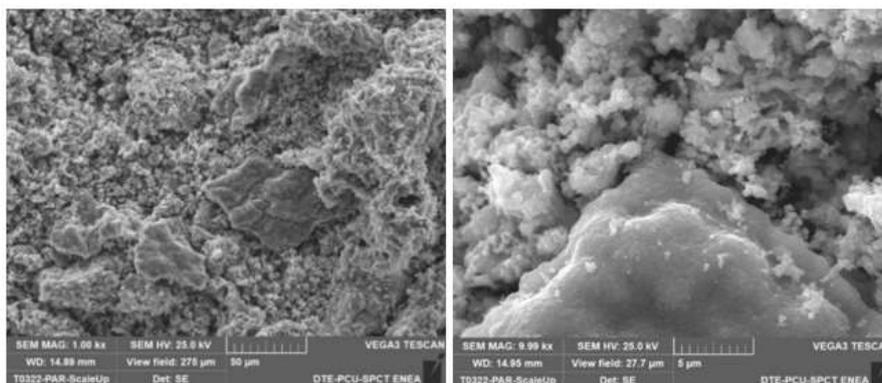


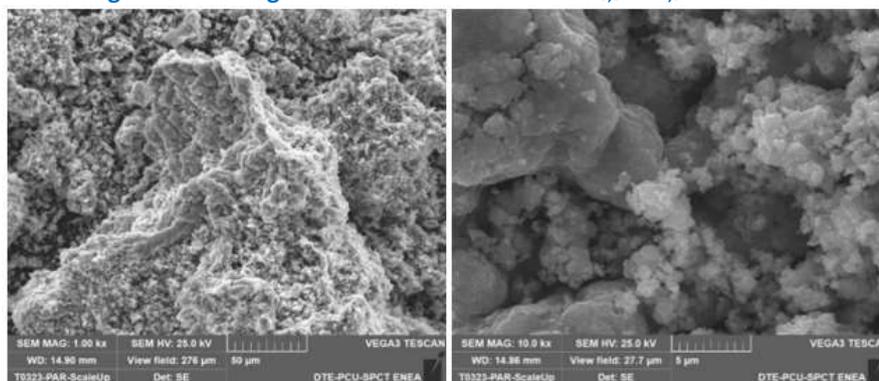
Figura 8 – Diffrattogramma del materiale catodico  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vassoio III



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Net Int. | Error % |
|---------|----------|----------|----------|---------|
| O K     | 36.0     | 66.2     | 547.5    | 9.1     |
| MnK     | 49.7     | 26.6     | 942.8    | 2.0     |
| NiK     | 14.3     | 7.2      | 189.4    | 3.4     |

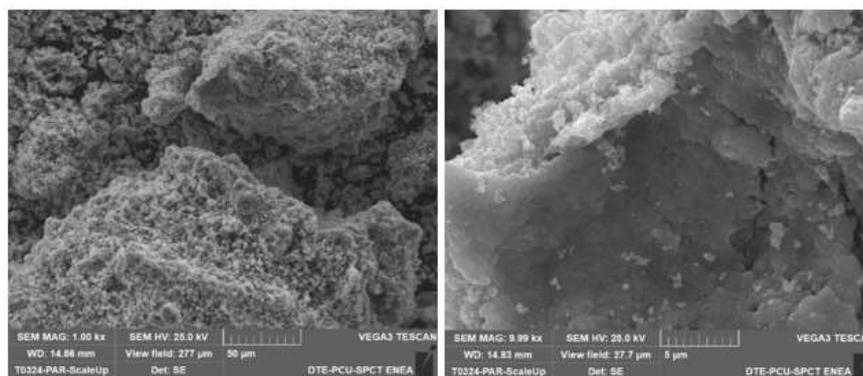
Figura 9 – Immagini SEM e analisi EDX del  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vassoio I



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| O K     | 36.6     | 66.8     | 9.3     |
| MnK     | 48.9     | 26       | 2.1     |
| NiK     | 14.5     | 7.2      | 3.6     |

Figura 10 – Immagini SEM e analisi EDX del  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vassoio II



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| O K     | 36.7     | 66.9     | 9.2     |
| MnK     | 48.2     | 25.6     | 2.1     |
| NiK     | 15.1     | 7.5      | 3.5     |

Figura 11– Immagini SEM e analisi EDX del  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  vassoio III

## 2.4 Prestazioni elettrochimiche del $\text{LiNiMnO}_4$

Le proprietà elettrochimiche del  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  ottenuto sono state valutate tramite celle a bottone (CR2016). 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  $\text{LiPF}_6$  in etilencarbonato/dimetilcarbonato 1:1.

Le batterie sono state testate secondo le seguenti procedure:

**Pierpi 10\_3.** Carica e scarica sempre a C/10 rate per 10 cicli consecutivi.

**Pierpi 1\_2.** Carica sempre a 1C rate fino a 4.8 V e tiene questa tensione fino a quando la corrente non scende a 1/10. Poi fa un ciclo a di scarica a C/10 e quindi 9cicli a 1C. ripete la sequenza per 100 volte.

**Pierpi 3\_2.** Carica sempre a C/10 rate e scarica a vario rate C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C e ripete questa sequenza per 1000 cicli.

La capacità specifica dei materiali sintetizzati nei tre vassoi è risultata per tutti di 120 mAh/g e paragonabile al valore della capacità specifica teorica (146,5mAh/g). Questo risultato ci permette di ipotizzare che la fase di cottura del materiale anche se effettuata su vassoi differenti e in forni diversi porta alla produzione di un materiale con le stesse qualità così da poter pensare ad un processo che semplicemente implementi il numero di *batch* per la produzione della quantità di materiale desiderata.

### 2.4.1 Vassoio I

Di seguito sono riportati il grafico (Fig. 12) dei cicli di scarica e carica di una batteria assemblata con  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  Vassoio I e il grafico (Fig. 13) dell'andamento dei valori di Capacità Specifica ed Efficienza coulombica per i 10 cicli previsti dalla procedura di caratterizzazione Pierpi 10\_3.

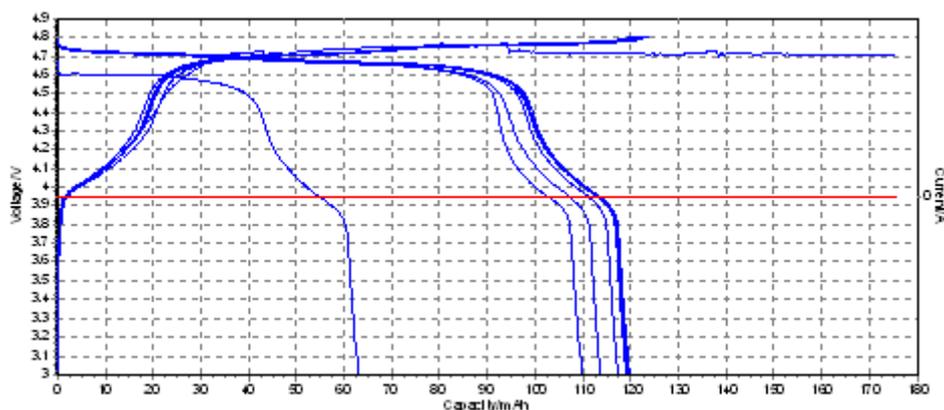


Figura 12– Cicli di carica e scarica della batteria  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  vassoio I caratterizzata con la procedura Pierpi 10\_3

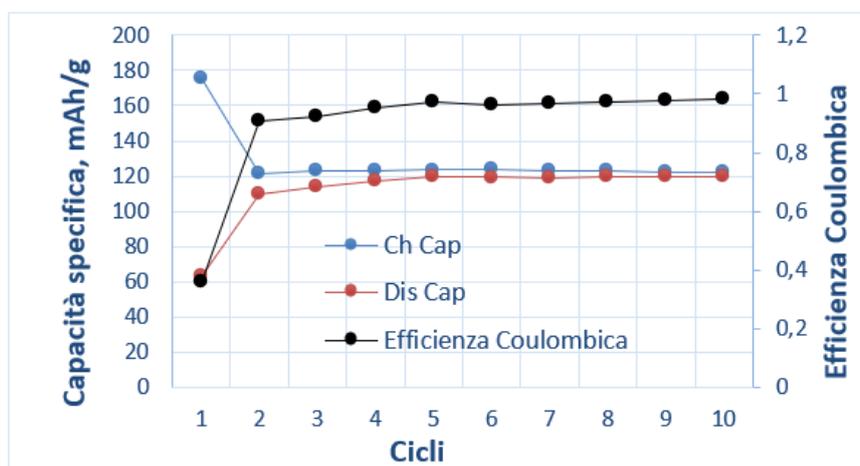


Figura 13 – Andamento della efficienza coulombica (nero) e della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  vassoio I

2.4.2 Vassoio II

Di seguito sono riportati il grafico (Fig. 14) dei cicli di scarica e carica di una batteria assemblata con  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  Vassoio II e il grafico (Fig. 15) dell'andamento dei valori di Capacità Specifica ed Efficienza coulombica per i 10 cicli previsti dalla procedura di caratterizzazione Pierpi 10\_3.

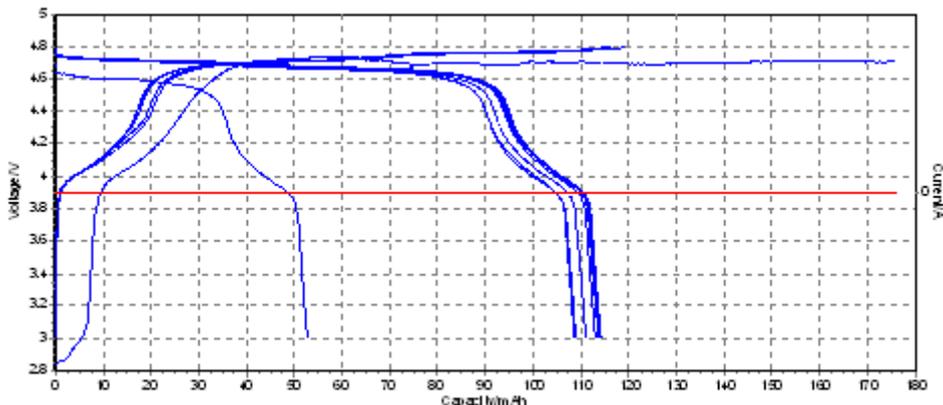


Figura 14 – Cicli di carica e scarica della batteria  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  vassoio II caratterizzata con la procedura Pierpi 10\_3

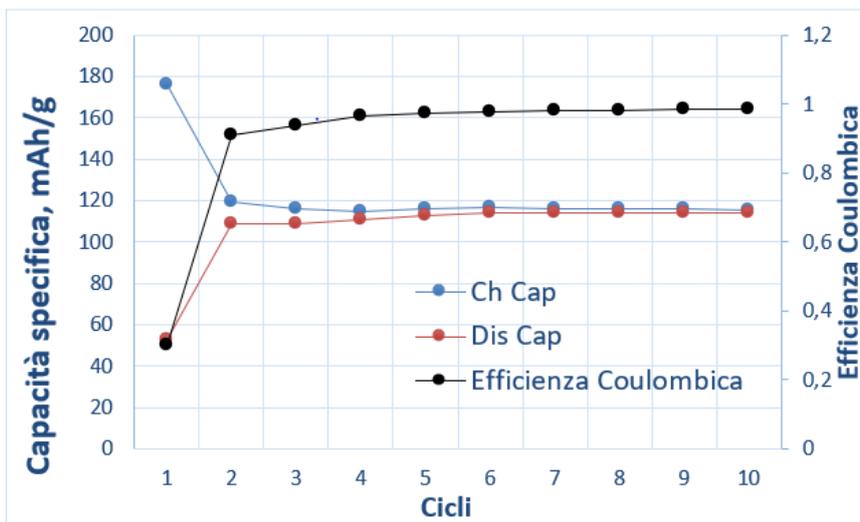


Figura 15 – Andamento della efficienza coulombica (nero) e della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  vassoio II

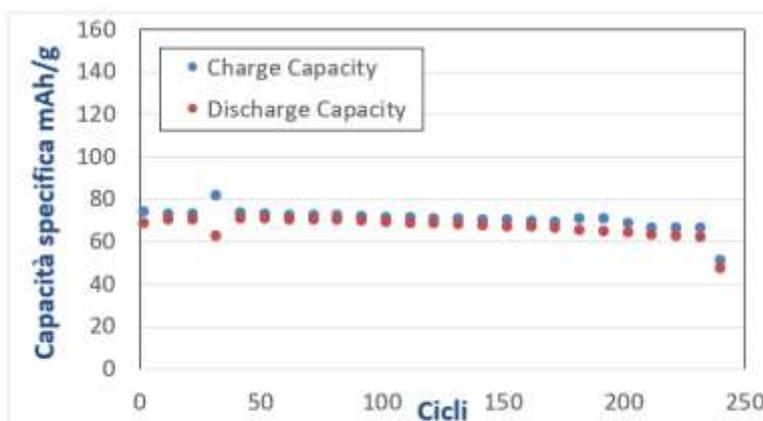


Figura 16 – Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  vassoio II caratterizzato con procedura Pierpi1\_2

Il materiale del Vassoio II è stato caratterizzato anche con la procedura Pierpi1\_2. Il grafico di figura 16 riporta l'andamento della capacità specifica del materiale testato con la procedura Pierpi 1\_2. Questa procedura viene usata per valutare la ciclabilità del materiale in poco tempo. Il materiale mostra una buona stabilità, mantenendo un valore costante fino a circa 250 cicli.

### 2.4.3 Vassoio III

Di seguito sono riportati il grafico (Fig. 17) dei cicli di scarica e carica di una batteria assemblata con  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  Vassoio III e il grafico (Fig. 18) dell'andamento dei valori di Capacità Specifica ed Efficienza coulombica per i 10 cicli previsti dalla procedura di caratterizzazione Pierpi 10\_3.

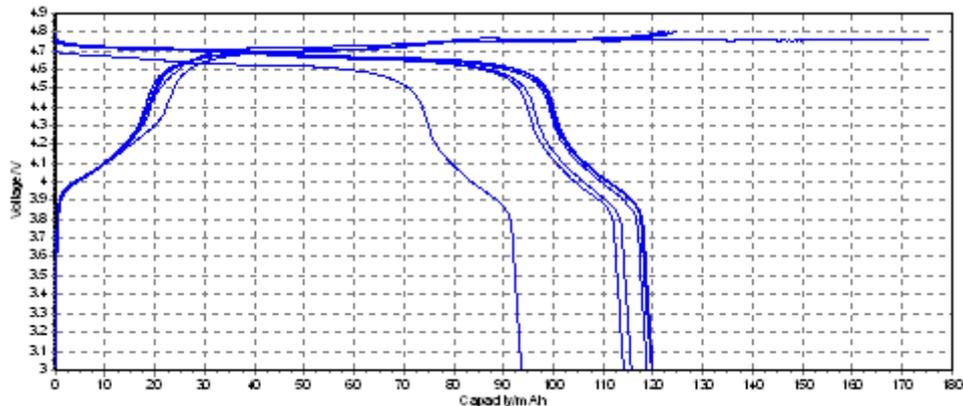


Figura 17 – Cicli di scarica e carica della batteria  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  vassoio III caratterizzata con la procedura Pierpi 10\_3

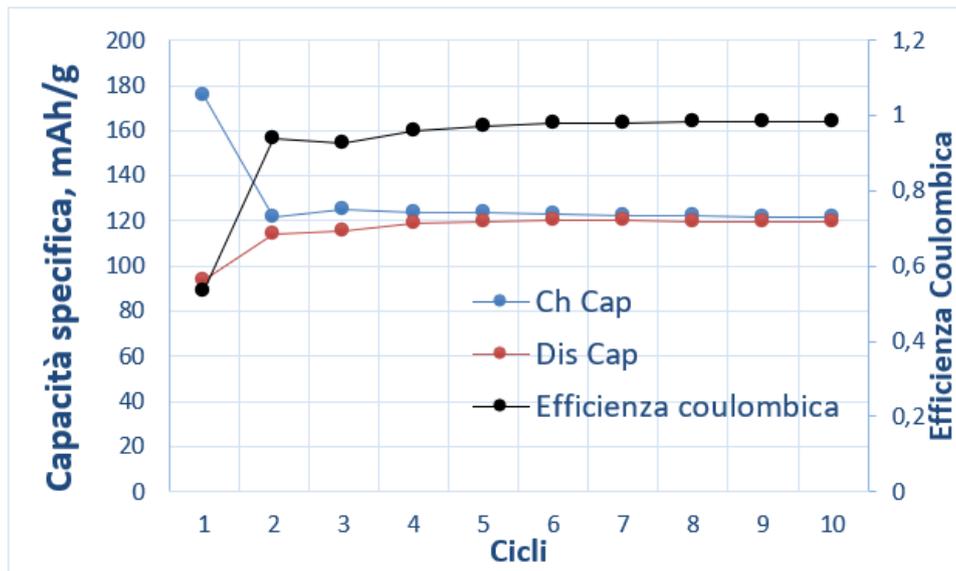


Figura 18 – Andamento della efficienza coulombica (nero) e della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$  vassoio III

Il grafico mostrato in figura 18 riporta l'andamento della capacità specifica del materiale caratterizzato con Pierpi3\_2. La procedura prevede una carica lenta a C/10 per caricare il materiale al massimo della sua capacità e sempre allo stesso modo. Poi scarica a diverso rate per vedere la *rate capability*. Questo permette di avere una valutazione sia della capacità di un materiale in funzione dei cicli e sia in funzione della velocità di scarica.

Dal grafico si deduce chiaramente che anche dopo 400 cicli, nonostante una perdita graduale di prestazione, la capacità specifica della batteria rimane oltre i 100 mAh/g, molto vicina al valore teorico di questo materiale.

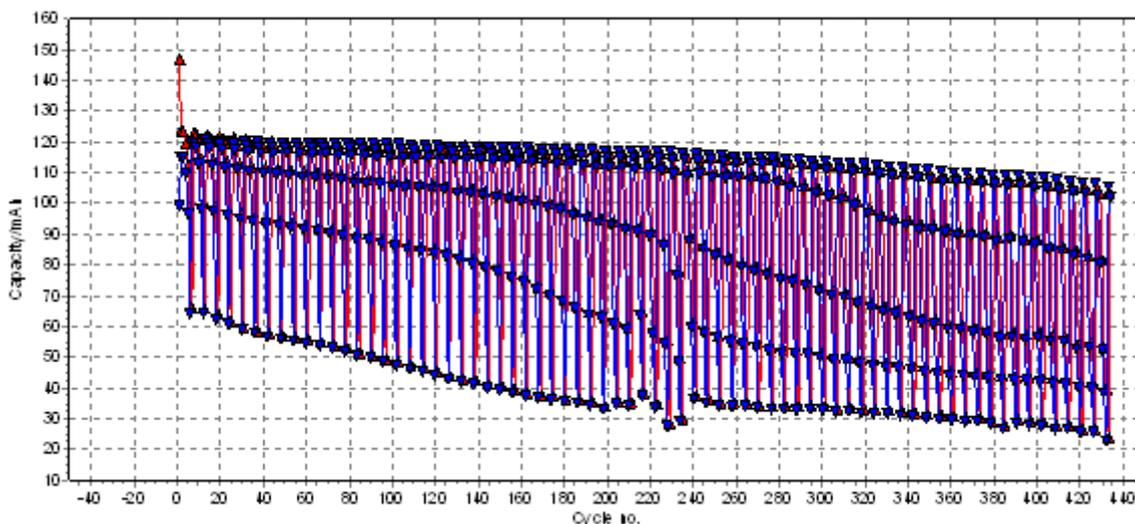


Figura 19 – Capacità specifica della batteria con  $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  vassoio III caratterizzata con la procedura Pierpi 3\_2

### 2.5 Test vassoio nuovo e vassoio usato

In ottica dello *scale-up* e di un sistema quanto più sostenibile e a bassi costi si è sintetizzato del materiale utilizzando nella fase di cottura un vassoio nuovo, “nuovo”, e un vassoio di allumina già usato precedentemente, “usato”. Questo per studiare l’influenza di questa variabile nelle prestazioni del prodotto finale e giustificare l’utilizzo della stessa attrezzatura per cotture successive.

#### 2.5.1 Vassoio nuovo

Di seguito sono mostrati i grafici (Fig. 20 e 21) ottenuti caratterizzando il materiale sintetizzato su substrato “nuovo” con la procedura Pierpi 10\_3.

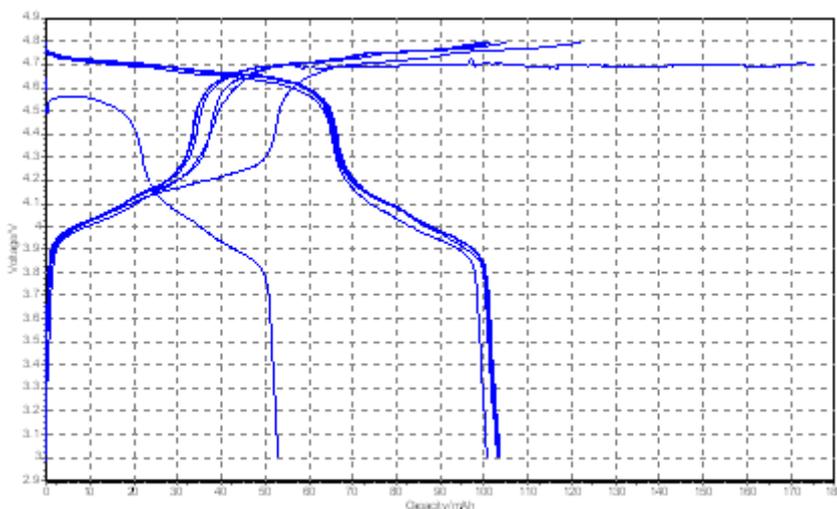


Figura 20 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  vassoio nuovo con la procedura Pierpi 10\_3

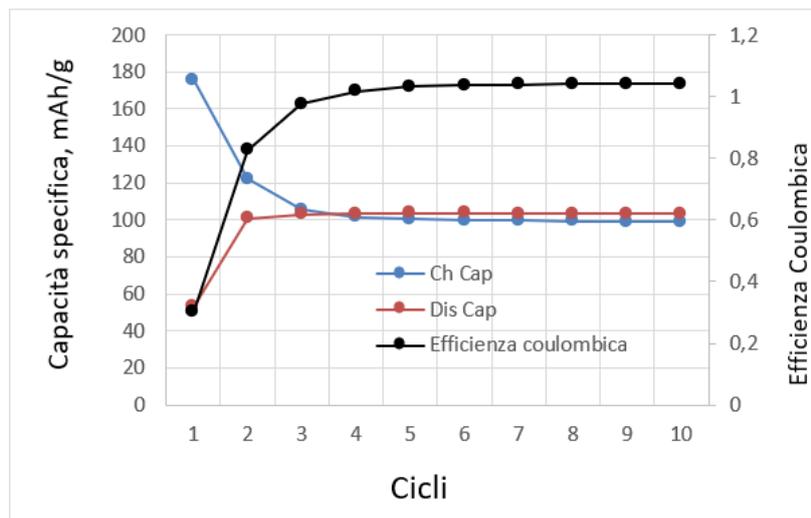


Figura 21 – Andamento della efficienza coulombica (nero) e della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  vassoio nuovo

### 2.5.2 Vassoio usato

Di seguito sono mostrati i grafici (Fig. 22 e 23) ottenuti caratterizzando il materiale sintetizzato su substrato “usato” con la procedura 10\_3.

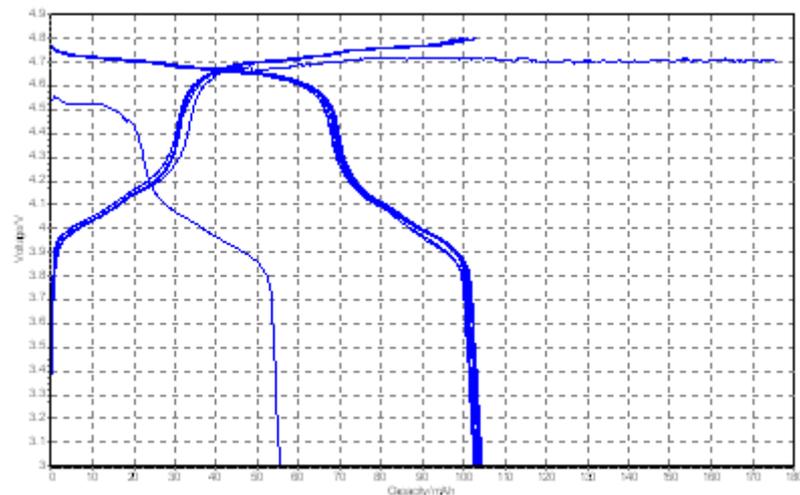


Figura 22 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  vassoio usato con la procedura Pieri 10\_3

I due materiali sono stati sintetizzati in quantità di laboratorio seguendo i passaggi della sintesi: miscelazione dei reagenti e poi trattamento termico. Il gel ottenuto nel primo passaggio è stato suddiviso in due aliquote depositate poi su due vassoi di allumina.

Il primo vassoio non era mai stato usato mentre il secondo vassoio era già stato usato in precedenti cotture in muffola sempre dello stesso materiale  $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ . Questo ci ha permesso di studiare l’influenza di una superficie nuova o già contaminata dallo spinello sul prodotto finale.

Come è chiaro dai grafici, i materiali ottenuti nelle due condizioni sono elettrochimicamente identici in termini di capacità specifica, ciò consente l’utilizzo delle stesse attrezzature più volte semplificando anche il passaggio di scala in termini di costi.

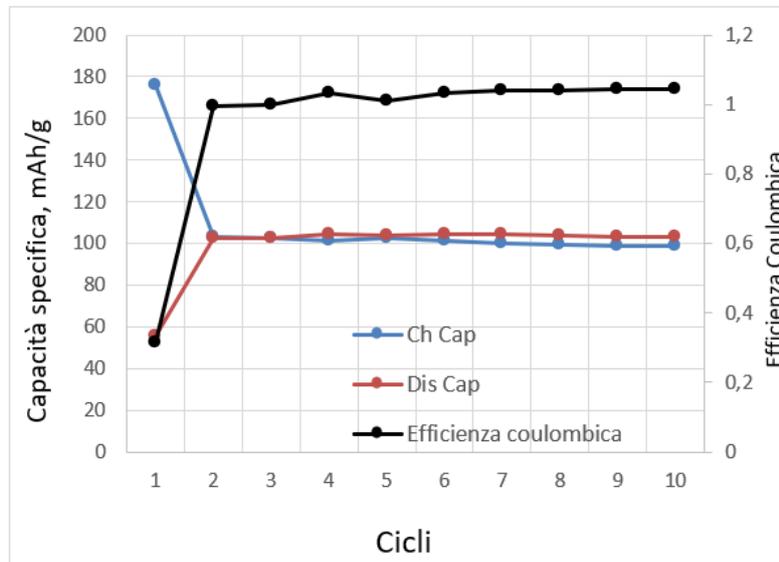


Figura 23 – Andamento della efficienza coulombica (nero) e della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{LiNi}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  vassoio usato

### 3 $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$

Di seguito sono riportate le prove della sintesi su scala laboratorio del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ :

- La sintesi I-II sono identiche a meno dei reagenti di partenza. Nella sintesi I sono stati usati i reagenti tal quali prelevati dal reagentario mentre per la sintesi II sono stati usati reagenti lasciati in camera secca per una settimana.
- La sintesi III è identica alla sintesi I sia come parametri operativi che come materiali di partenza.
- Per le sintesi IV, V e VI sono stati effettuati tentativi di miglioramento del processo, in ottica di uno *scale-up*, particolarmente focalizzati sulla fase del trattamento termico. Sono state variate le condizioni operative come la rampa di riscaldamento e il tempo di stasi o è stato introdotto un passaggio di macinazione nella fase di cottura.

Il materiale ottenuto è stato caratterizzato tramite analisi raggi X eseguite con un diffrattometro RIGAKU SmartLab (Fig. 5a). La caratterizzazione morfologica è stata fatta con un microscopio a Scansione Elettronica Tescan VEGA3 (Fig. 5b) con sorgente LaB<sub>6</sub> accoppiato con EDAX element per le misure EDX.

Le proprietà elettrochimiche del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuto sono state valutate tramite celle a bottone (CR2032). Il catodo è stato preparato mescolando con il mortaio  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ , 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, come elettrodo lato anodo è stato usato sodio metallico mentre come elettrolita è stata usata una soluzione 1M di  $\text{NaClO}_4$  in propilene carbonato anidro.

La procedura utilizzata per testare elettrochimicamente il materiale è la **Pierpi\_34** che prevede ciclazioni galvanostatiche in una finestra di voltaggio tra 2,3 V e 4,1 V ad un C rate di C/10.

Nella Tabella 2 seguente sono specificati i reagenti di sintesi:

**Tabella 2 - Reagenti per sintesi**

| Prodotto   | Peso Molecolare | Casa fornitrice |
|--|-----------------|-----------------|
| Acetato di Litio idrato:<br>$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                | $M_w = 102,02$  | Sigma-Aldrich   |
| Acetato di Nickel idrato:<br>$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$    | $M_w = 248,86$  | Sigma-Aldrich   |
| Acetato di Manganese idrato:<br>$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $M_w = 245,08$  | Sigma-Aldrich   |
| Acetato di Sodio idrato:<br>$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                | $M_w = 136,08$  | Sigma-Aldrich   |

#### 3.1 I Sintesi

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

**Tabella 3 – Sintesi I**

| Reagenti   | Grammi | Volume $\text{H}_2\text{O}$ | Prodotto g | RESA |
|--|--------|-----------------------------|------------|------|
| $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 0,408  | 8ml                         | 1,908      | 85%  |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,244  |                             |            |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3,676  |                             |            |      |
| $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$            | 2,720  |                             |            |      |

**Procedimento:** i quattro acetati sono stati solubilizzati nella minima quantità di acqua necessaria ad ottenere una soluzione limpida. Dopodiché si è proceduto facendo evaporare l'acqua e mantenendo costante l'agitazione della soluzione attraverso un'ancoretta magnetica. Una volta ottenuto un gel pastoso di colore verde, lo stesso è stato steso in un crogiolo di allumina e introdotto in muffola per il trattamento termico. Il trattamento termico prevede una rampa a  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $800^\circ\text{C}$  e poi una stasi di 4 h. Una rampa  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  per tornare a temperatura ambiente.

**Caratterizzazione morfologica e raggi X:** In figura 24 sono riportati il diffrattogramma raggi X del prodotto finale e in figura 25 le immagini SEM della polvere. I picchi mostrano la formazione dello spinello di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  mentre le immagini mostrano una polvere con particelle abbastanza uniformi nella dimensione e in parte agglomerate insieme. Sono presenti anche delle formazioni aghiformi, più visibili nelle immagini ad alto ingrandimento, probabilmente dovute a qualche impurezza.

Dalle immagine EDX (Fig. 26) è evidente che la distribuzione degli elementi Na e Mn risulta uniforme su tutta la superficie mentre il Ni è presente in quantità maggiore in alcune zone come a formare delle isole.

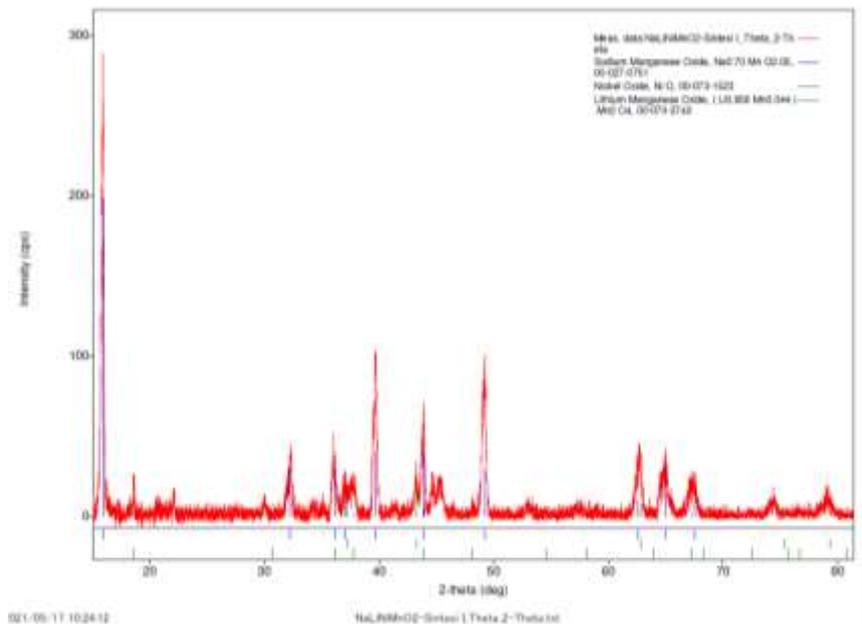


Figura 24 – Diffrattogramma del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi I

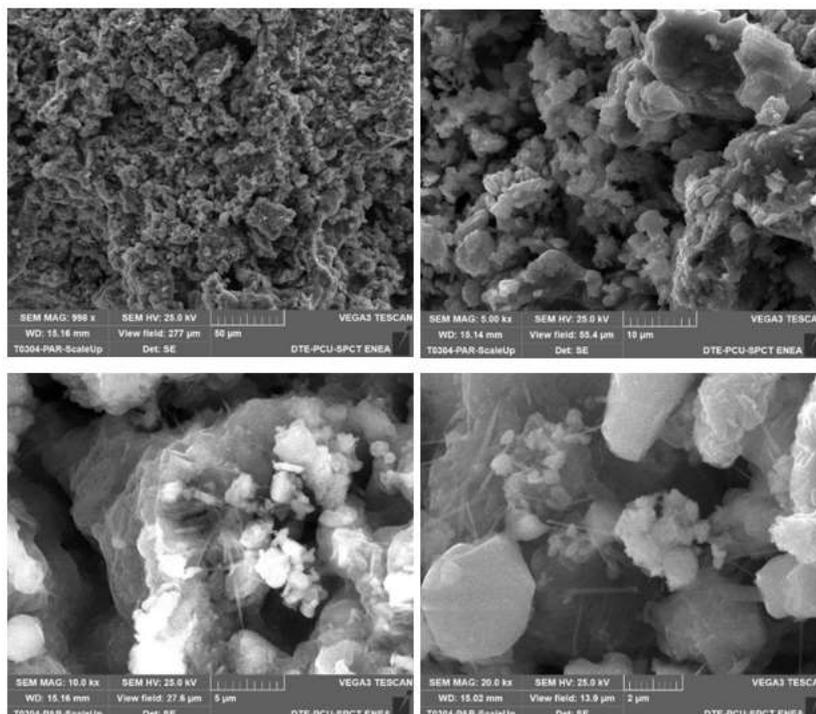


Figura 25 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,1}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi I

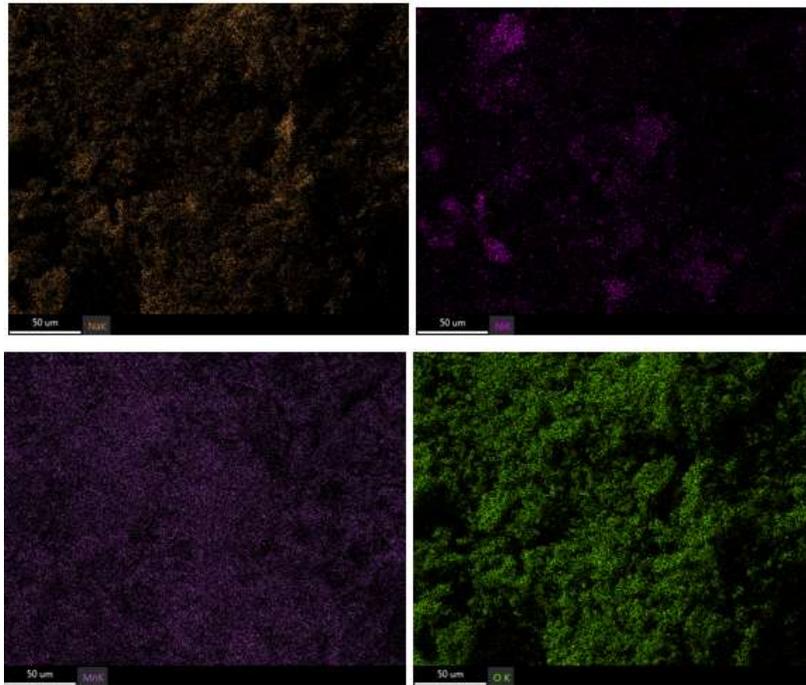


Figura 26 – Immagini EDAX del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,1}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi I

**Caratterizzazione elettrochimica:**

Il grafico in figura 27 mostra i cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria con il catodo  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuta da Sintesi I. La capacità specifica in carica del materiale è circa **67 mAh/g** mentre quella in scarica è **65 mAh/g**.

Il valore della capacità specifica, come si vede dal grafico in figura 28 aumenta gradualmente con il numero di cicli a dimostrare che la batteria tende a stabilizzarsi con il progredire del processo di intercalazione.

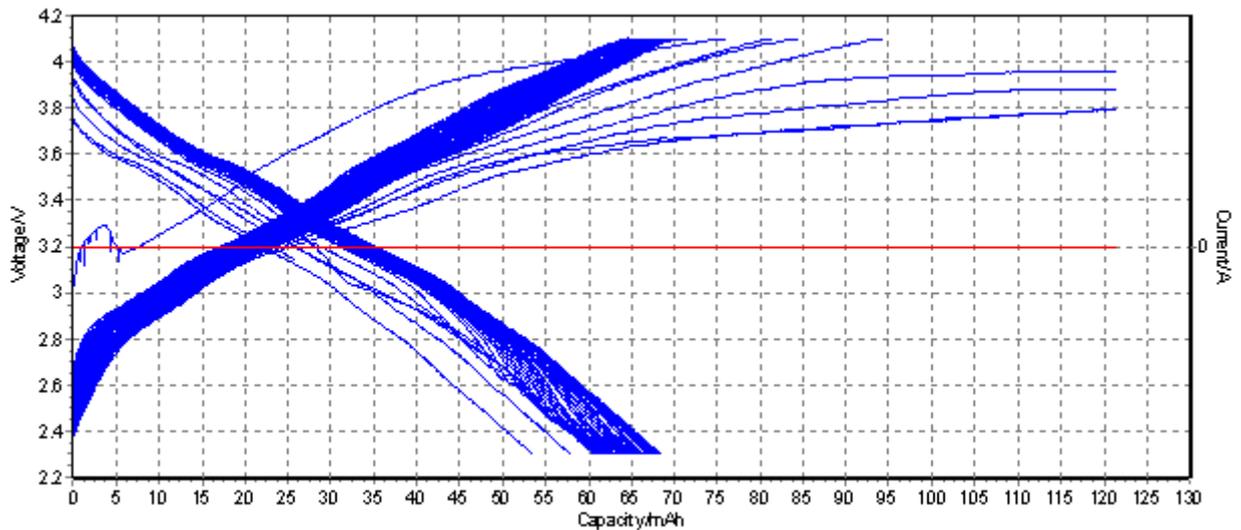


Figura 27 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  Sintesi I con la procedura Pierpi\_34

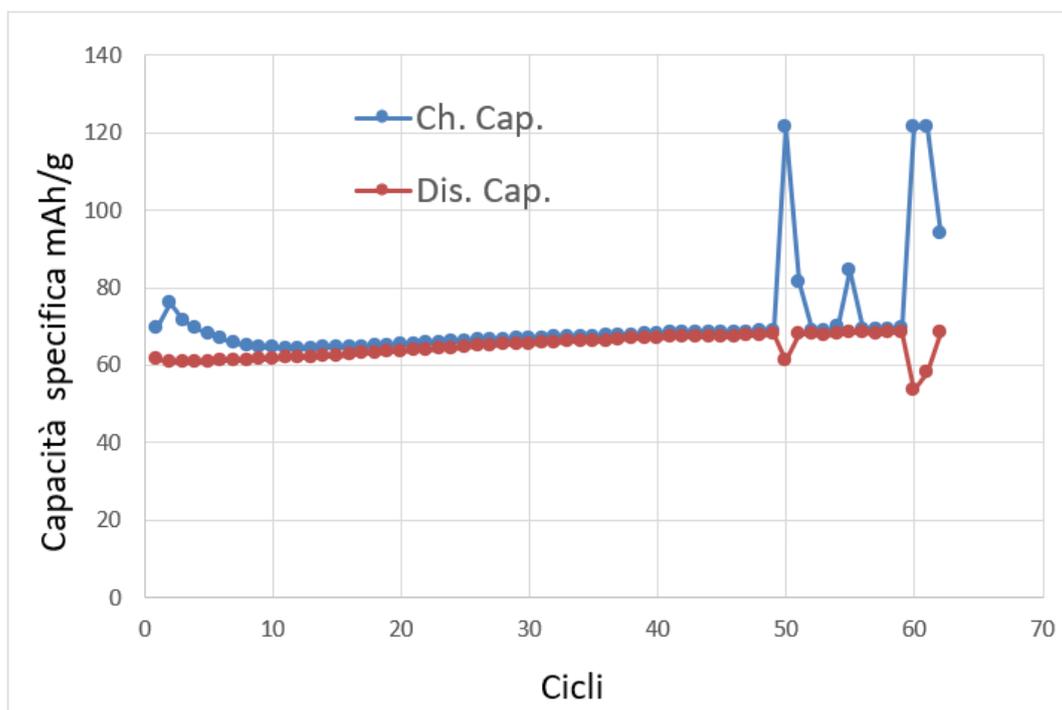


Figura 28 – Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi I

### 3.2 II Sintesi

Per questa sintesi sono stati utilizzati reagenti lasciati in camera secca a stabilizzarsi rimuovendo l'eccesso di acqua adsorbita. Dopo sono stati analizzati tramite TGA per individuare il numero esatto di acqua di idratazione (vedi appendice).

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

Tabella 4 - Sintesi II

| Reagenti   | Grammi | Volume H <sub>2</sub> O | Prodotto g | RESA |
|--|--------|-------------------------|------------|------|
| $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$           | 0,408  | 5ml                     | 2,339      | 100% |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   | 1,244  |                         |            |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ | 3,676  |                         |            |      |
| $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$              | 2,72   |                         |            |      |

**Procedimento:** i quattro acetati sono stati solubilizzati nella minima quantità di acqua necessaria ad ottenere una soluzione limpida. Dopodiché mantenendo costante l'agitazione della soluzione attraverso un'ancoretta magnetica si è proceduto ad evaporare l'acqua in eccesso. Una volta ottenuto un gel pastoso di colore verde, lo stesso è stato steso in un crogiolo di allumina e introdotto in muffola per il trattamento termico. Il trattamento termico prevede una rampa a 0,5°C min fino a 800°C e poi una stasi di 4 h. Una rampa 8°C/min per tornare a temperatura ambiente.

**Caratterizzazione morfologica e raggi X:** In figura 29 sono riportati il diffrattogramma raggi X del prodotto finale e in figura 30 le immagini SEM della polvere. I picchi mostrano la formazione dello spinello di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  mentre le immagini mostrano una polvere con particelle abbastanza uniformi nella dimensione e in parte agglomerate insieme.

Dalle immagine EDX (Fig. 31) è evidente che la distribuzione degli elementi Na e Mn non risulta uniforme su tutta la superficie e il Ni è particolarmente agglomerato in zone puntiformi o più grandi.

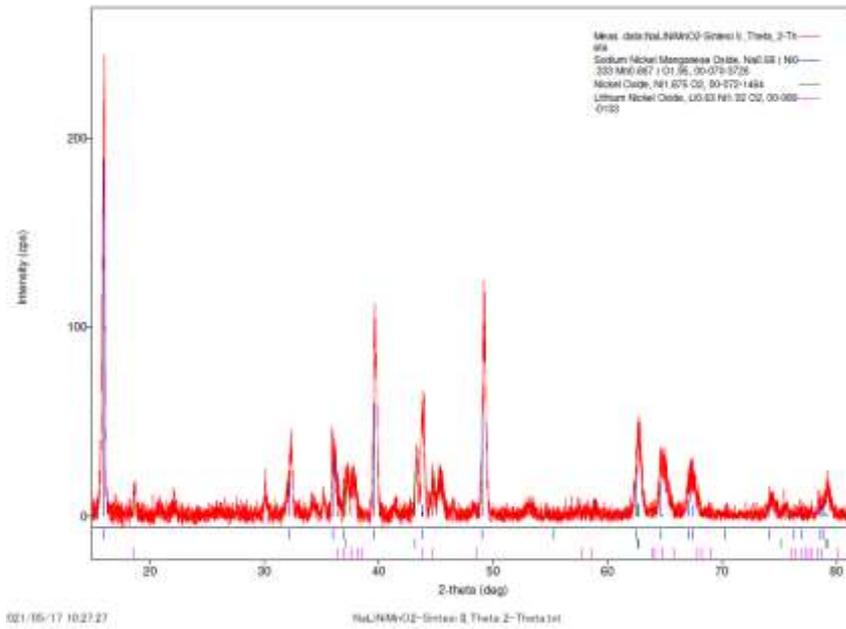


Figura 29 – Diffrattogramma del materiale catodico NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> sintesi II

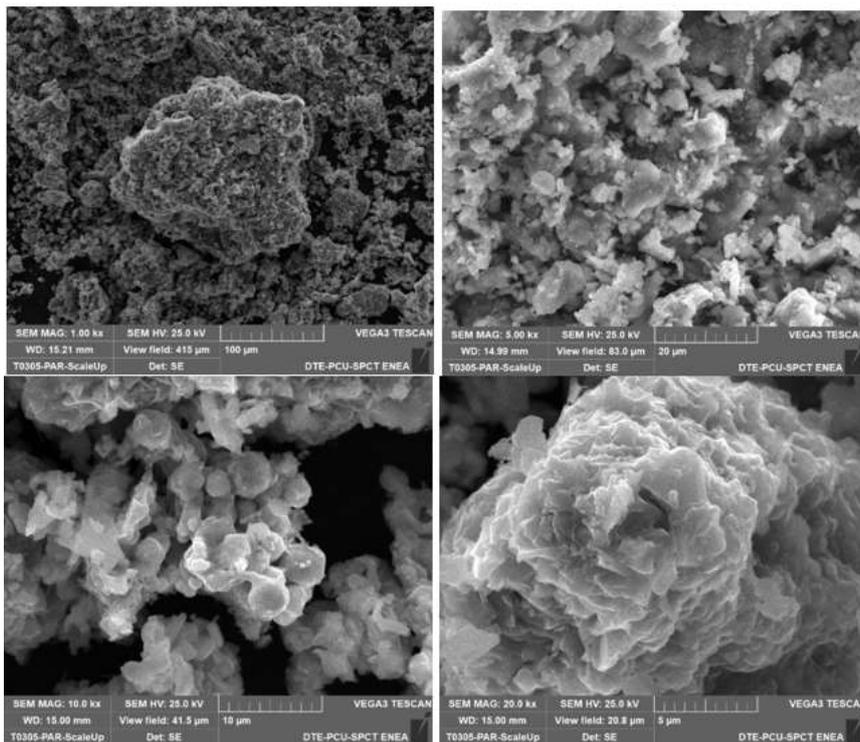


Figura 30 – Immagini SEM del materiale catodico NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> sintesi II

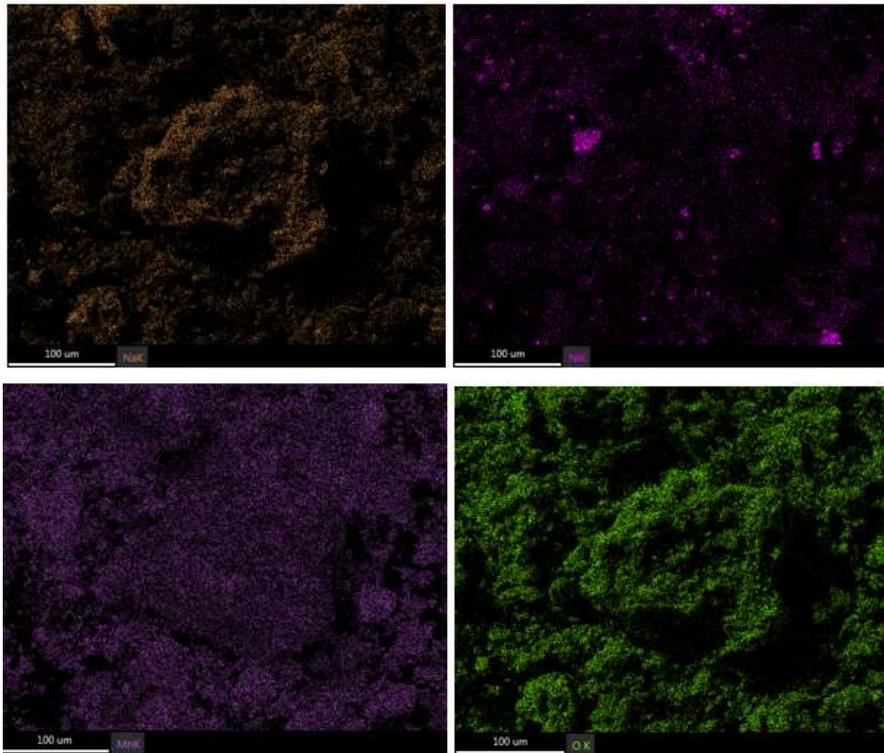


Figura 31 – Immagini EDAX del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi II

**Caratterizzazione elettrochimica:**

Il grafico in figura 32 mostra i cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria con il catodo  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuta da Sintesi II. La capacità specifica in carica è **85 mAh/g** mentre quella in scarica è **77,5 mAh/g**. La capacità specifica in carica e scarica mostra un legger aumento con il progredire del numero dei cicli

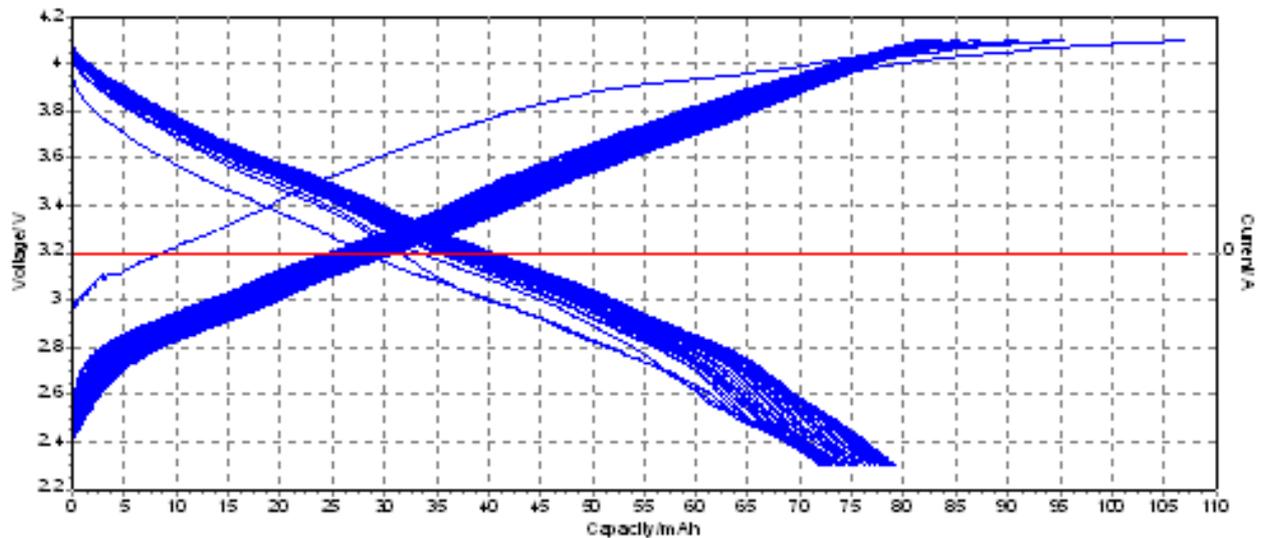


Figura 32 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  Sintesi II con la procedura Pierpi 34

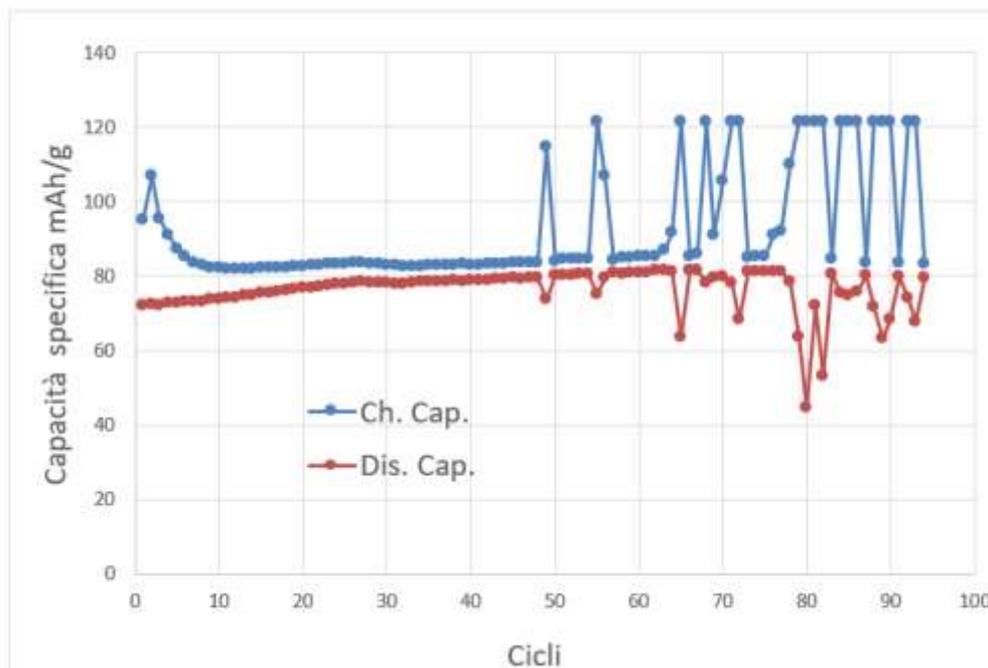


Figura 33 – Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi II

### 3.3 III Sintesi

La sintesi III è una ripetizione della sintesi I per studiare la ripetibilità del processo. In tabella 5 sono riportati alcuni dati caratteristici della SINTESI III come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi.

Tabella 5 – Sintesi III

| Reagenti   | Grammi (mol) | Volume $\text{H}_2\text{O}$ | Prodotto g (mol) | RESA |
|--|--------------|-----------------------------|------------------|------|
| $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 0,408        | 8ml                         | 2,027            | 90%  |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,244        |                             |                  |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3,676        |                             |                  |      |
| $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$            | 2,72         |                             |                  |      |

**Procedimento:** i quattro acetati sono stati solubilizzati nella minima quantità di acqua necessaria ad ottenere una soluzione limpida. Dopodiché mantenendo costante l'agitazione della soluzione attraverso una ancorotta magnetica si è proceduto ad evaporare l'acqua in eccesso. Una volta ottenuto un gel pastoso di colore verde, lo stesso è stato steso in un crogiolo di allumina e introdotto in muffola per il trattamento termico. Il trattamento termico prevede una rampa a  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $800^\circ\text{C}$  e poi una stasi di 4 h. Una rampa  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  per tornare a temperatura ambiente.

**Caratterizzazione morfologica e raggi X:** In figura 34 sono riportati il diffrattogramma raggi X del prodotto finale e in figura 35 le immagini SEM della polvere. I picchi mostrano la formazione dello spinello di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  mentre le immagini mostrano una polvere con particelle di dimensione di qualche decina di micron e uniformemente distribuite sulla superficie. Dalle immagine EDX (Fig. 36) è evidente che la distribuzione degli elementi Na e Mn risulta uniforme su tutta la superficie mentre il Ni è particolarmente agglomerato in zone puntiformi.

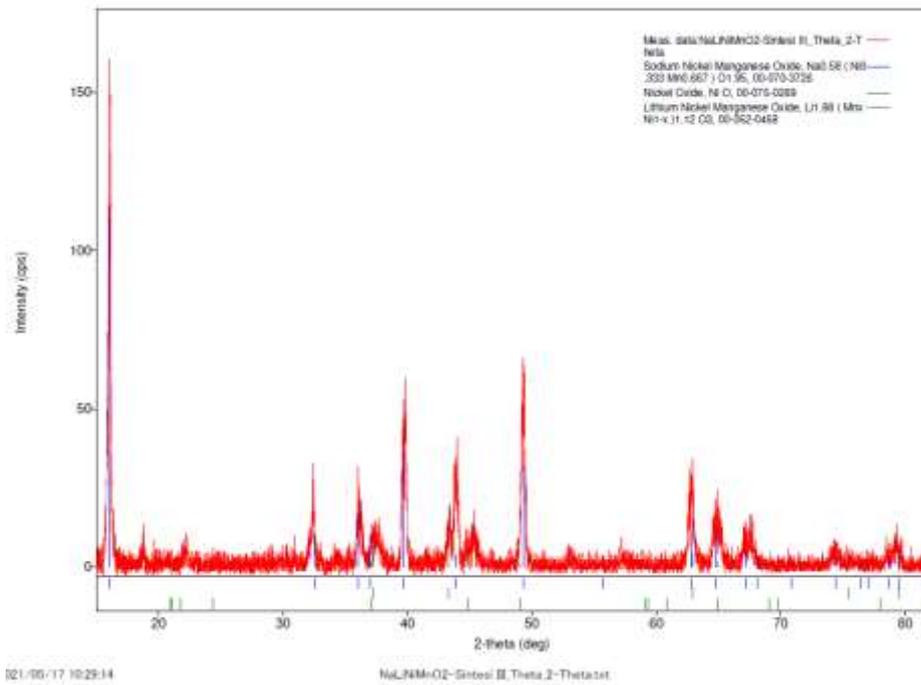


Figura 34 – Diffrattogramma del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintesi III

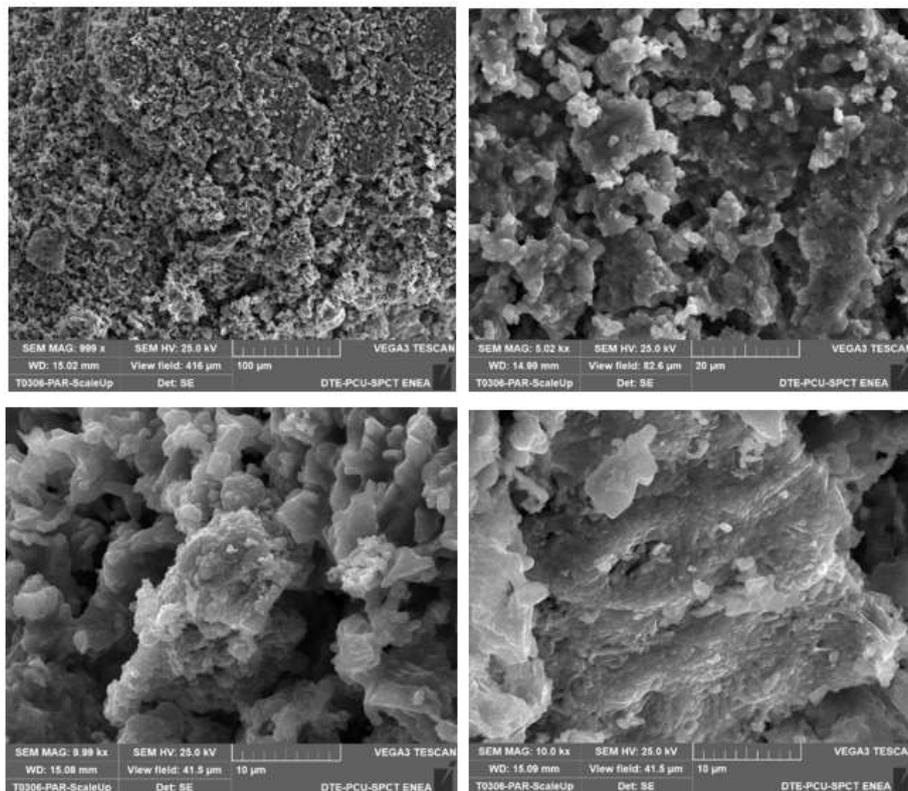


Figura 35 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintesi III

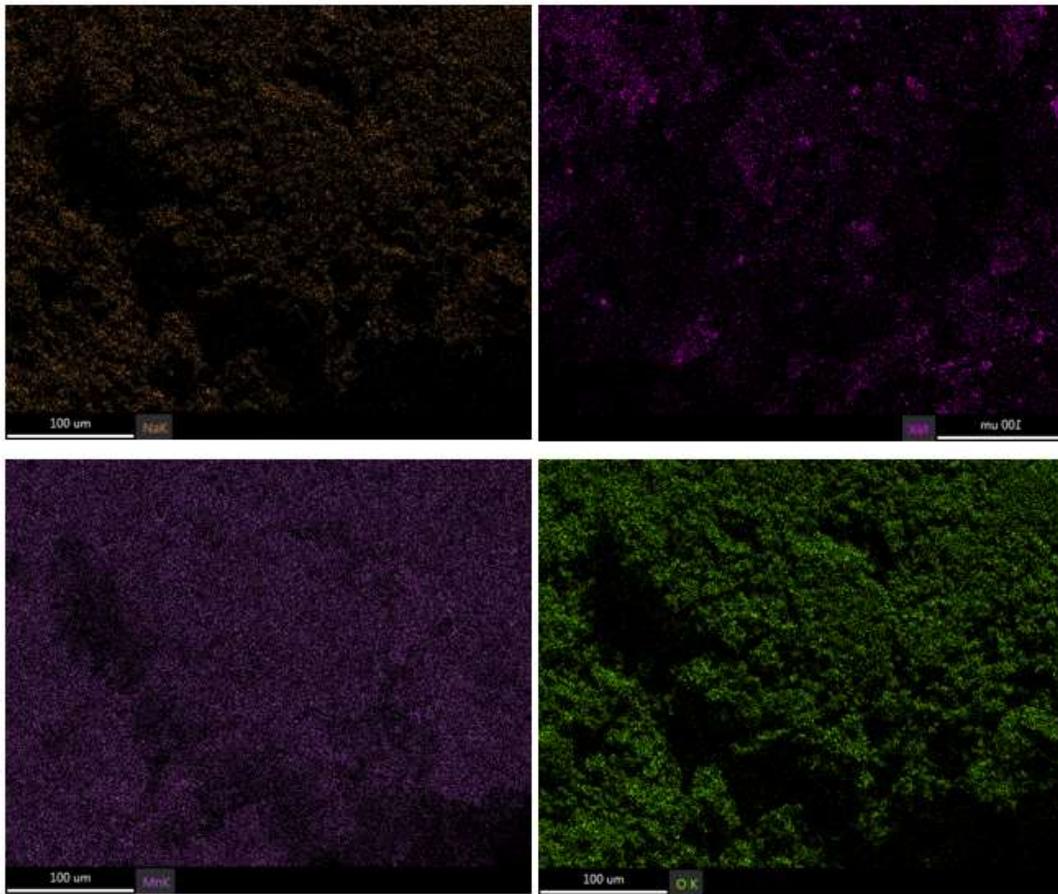


Figura 36 – Immagini EDAX del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi III

**Caratterizzazione elettrochimica:**

Il grafico in figura 37 mostra i cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria con il catodo  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuta da Sintesi III. La capacità specifica in carica è **68 mAh/g** mentre quella in scarica è **64 mAh/g**. La capacità specifica in carica e scarica in funzione dei cicli (Fig.38) mostra un andamento costante fino 120 cicli, tra il ciclo 30 e il ciclo 90 si è verificato un problema di tipo strumentale.

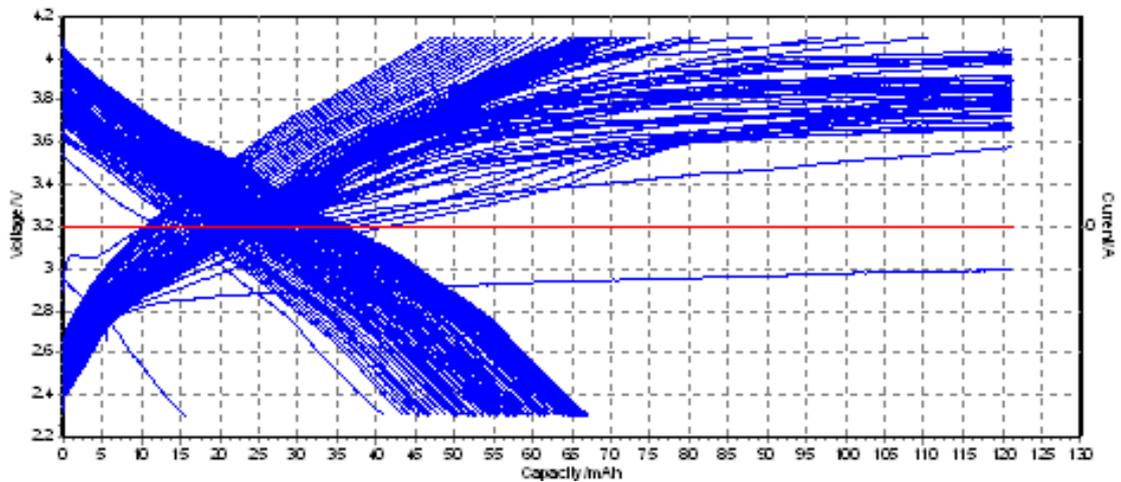


Figura 37 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  Sintesi III con la procedura Pierpi 34

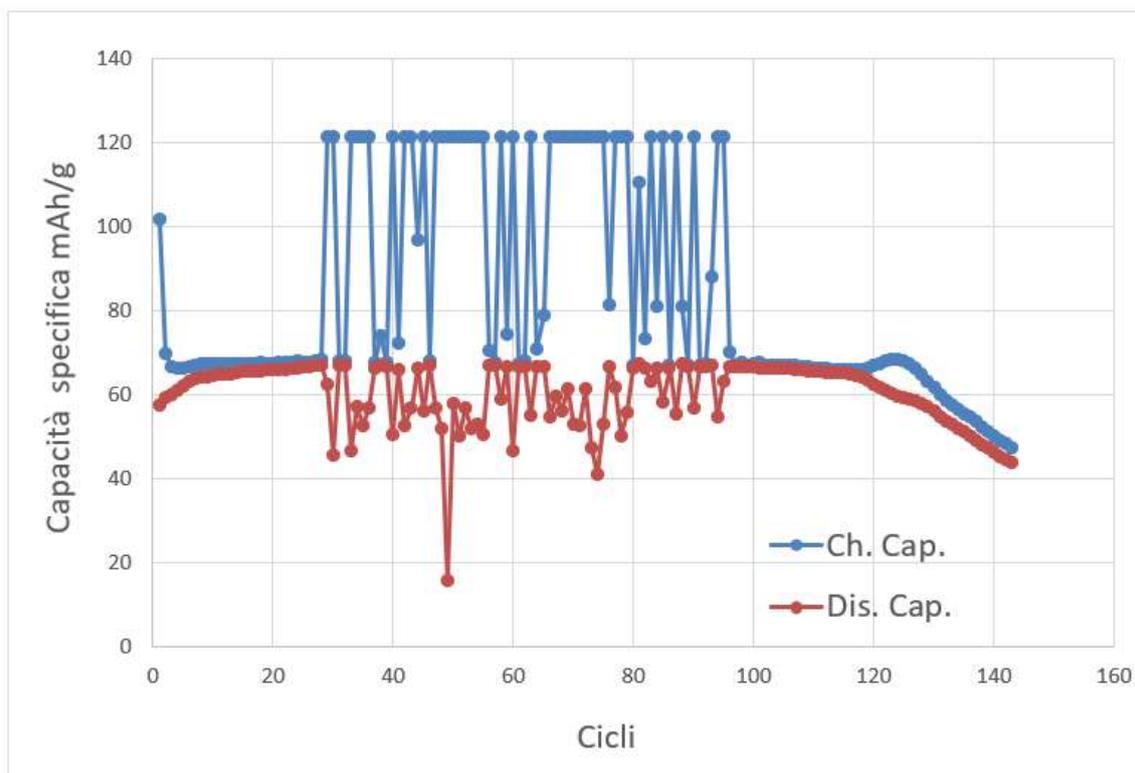


Figura 38 – Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi III

### 3.4 IV Sintesi

La sintesi IV è stata effettuata partendo dai reagenti tal quali e pesati nelle stesse quantità della sintesi I e III. Il trattamento termico è diverso perché la temperatura di cottura è più alta: rampa a  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $850^\circ\text{C}$  poi stasi di 4 h. In tabella 6 sono riportati alcuni dati caratteristici della SINTESI IV come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi.

Tabella 6 – Sintesi IV

| Reagenti   | Grammi | Volume $\text{H}_2\text{O}$ | Prodotto g | RESA |
|--|--------|-----------------------------|------------|------|
| $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 0,408  | 4ml                         | 2,121      | 95%  |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,244  |                             |            |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3,676  |                             |            |      |
| $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$            | 2,720  |                             |            |      |

**Procedimento:** i quattro acetati sono stati solubilizzati nella minima quantità di acqua necessaria ad ottenere una soluzione limpida. Dopodiché mantenendo costante l'agitazione della soluzione attraverso una ancorotta magnetica si è proceduto ad evaporare l'acqua in eccesso. Una volta ottenuto un gel pastoso di colore verde, lo stesso è stato steso in un crogiolo di allumina e introdotto in muffola per il trattamento termico. Il trattamento termico prevede una rampa a  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $850^\circ\text{C}$  e poi una stasi di 4 h. Una rampa  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  per tornare a temperatura ambiente.

La scelta di alzare la temperatura di cottura finale è stata presa per cercare di finalizzare la sintesi alla produzione di materiale con la fase dell'ossido misto più stabile e riducendo la percentuale di fasi diverse nel prodotto finale [4].

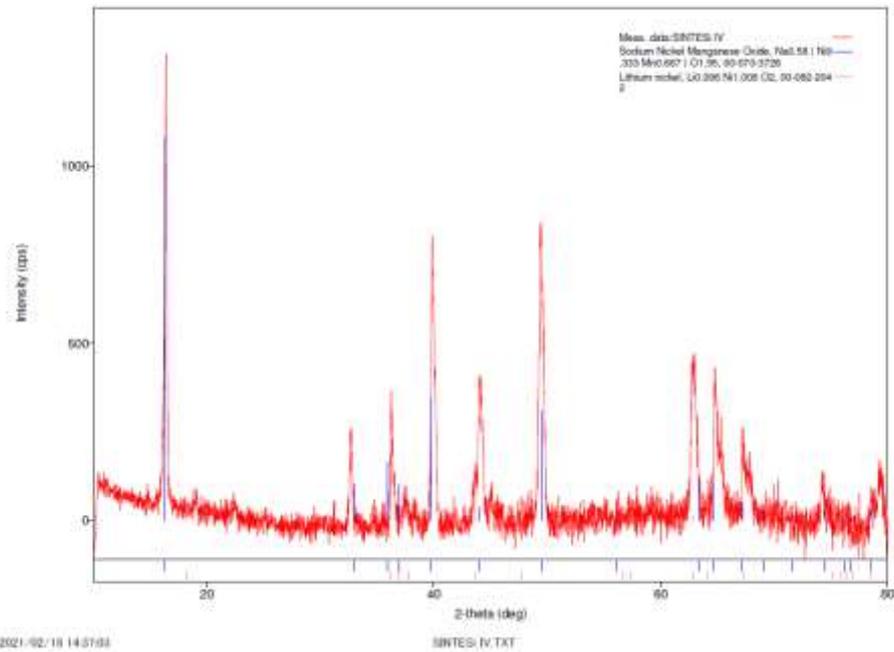


Figura 39 – Diffratogramma del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi IV

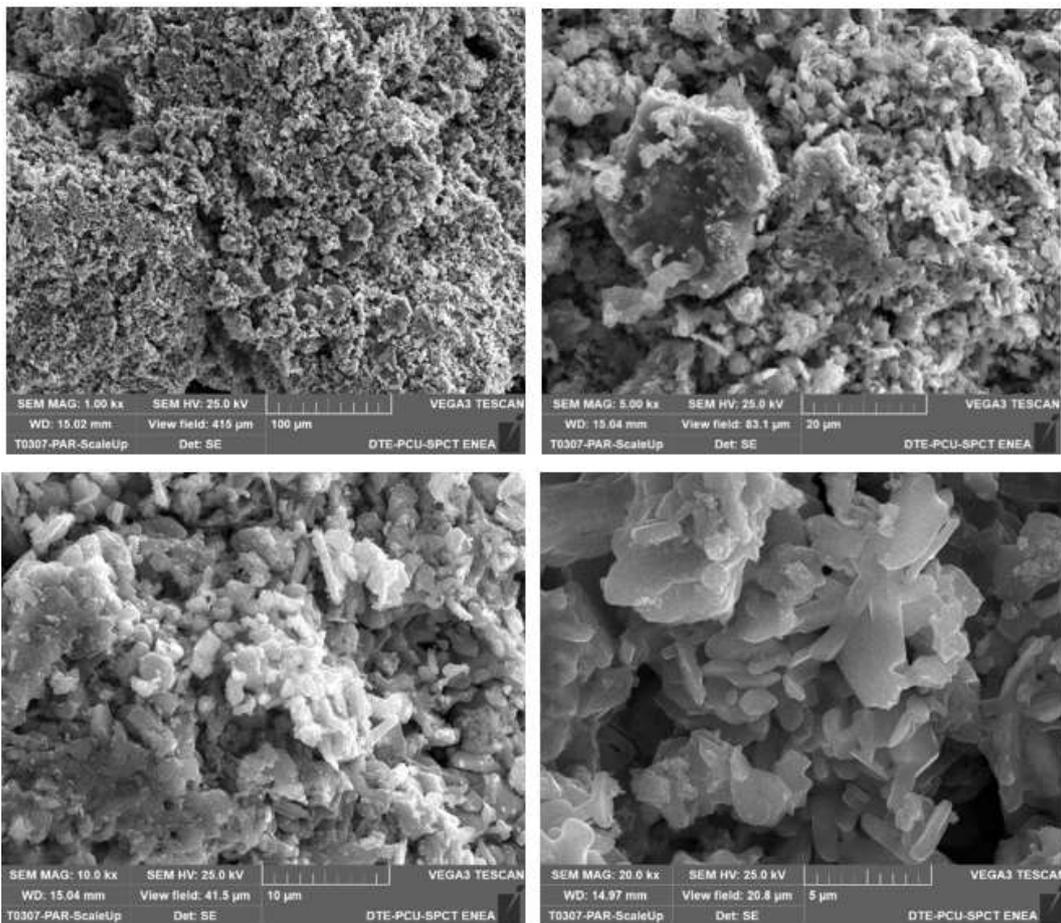


Figura 40 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi IV

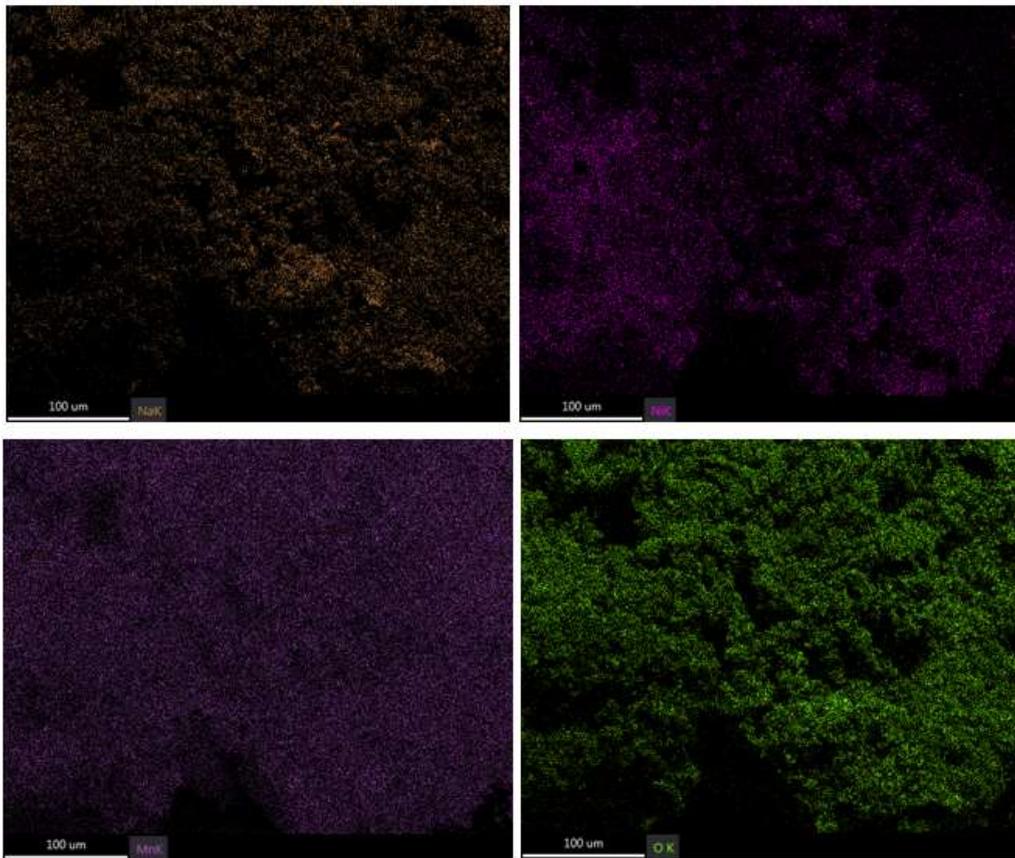


Figura 41 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi IV

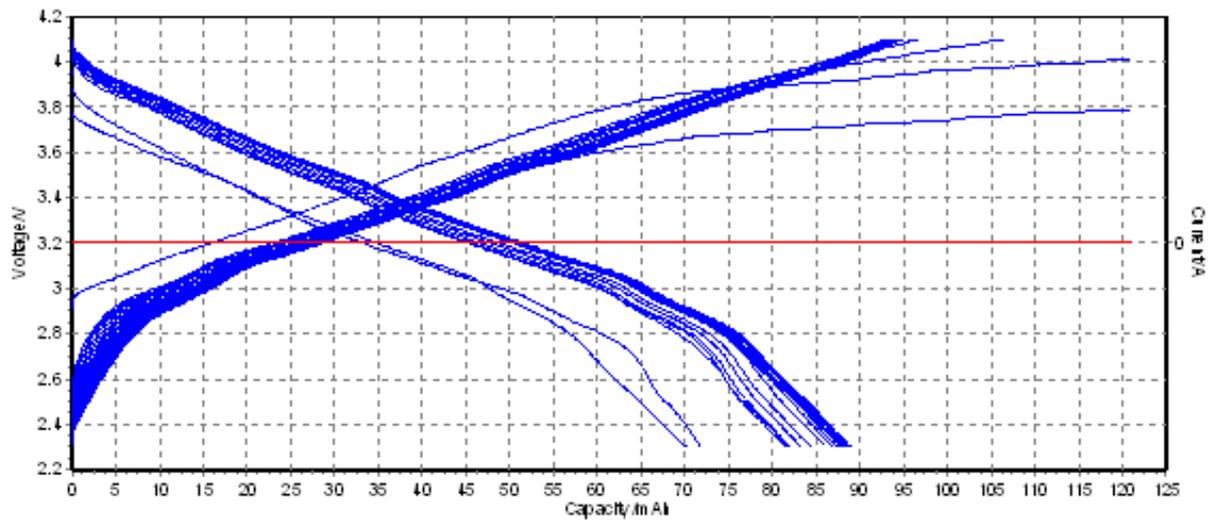


Figura 42 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  Sintesi IV con la procedura Pierpi 34

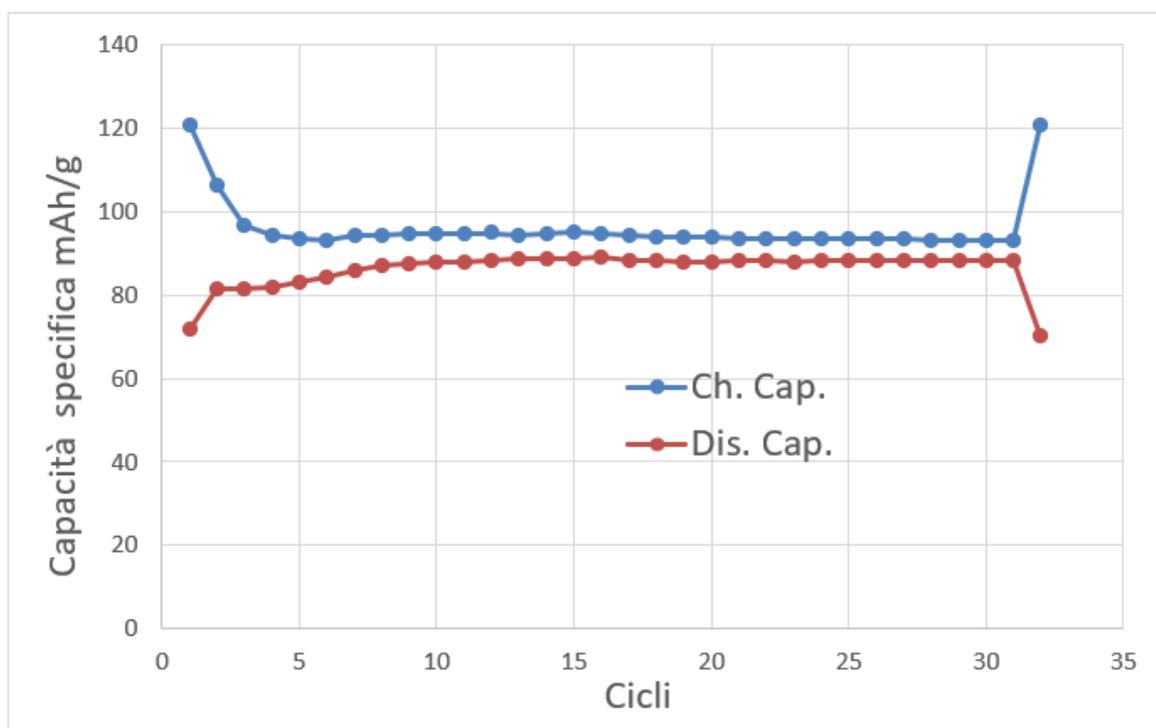


Figura 43– Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi IV

**Caratterizzazione morfologica e raggi X:** In figura 39 sono riportati il diffrattogramma raggi X del prodotto finale e in figura 40 le immagini SEM della polvere. I picchi mostrano la formazione dello spinello di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  mentre le immagini mostrano una polvere con particelle di dimensione di qualche decina di micron e uniformemente distribuite sulla superficie. Le particelle hanno forma sferica ma sono presenti anche particelle di struttura simile a un prisma. Dall'immagine EDX (Fig. 41) è evidente che la distribuzione degli elementi Na e Mn risulta uniforme su tutta la superficie ed anche il Ni appare distribuito in modo omogeneo su tutta l'area.

**Caratterizzazione elettrochimica:**

Il grafico in figura 42 mostra i cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria con il catodo  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuta da Sintesi IV. La capacità specifica in carica è **94,5 mAh/g** mentre quella in scarica è **87,0 mAh/g**. La capacità specifica in carica e scarica in funzione dei cicli mostra un andamento costante e stabile (Fig.43).

**3.5 V Sintesi**

In tabella 7 sono riportati alcuni dati caratteristici della SINTESI V come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi:

Tabella 7 – Sintesi V

| Reagenti   | Grammi | Volume H <sub>2</sub> O | Prodotto g | RESA  |
|--|--------|-------------------------|------------|-------|
| $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$            | 0,408  | 7ml                     | 2,1670     | 96,5% |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,244  |                         |            |       |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 3,676  |                         |            |       |
| $(\text{CH}_3\text{COO}) \text{Na}$                            | 2,720  |                         |            |       |

**Procedimento:** i quattro acetati sono stati solubilizzati nella minima quantità di acqua necessaria ad ottenere una soluzione limpida. Dopodiché mantenendo costante l'agitazione della soluzione attraverso una ancorotta magnetica si è proceduto ad evaporare l'acqua in eccesso. Una volta ottenuto un gel pastoso di colore verde (Fig. 44a), lo stesso è stato steso in un crogiolo di allumina e introdotto in muffola per il trattamento termico.

Il trattamento termico prevede due rampe la prima 2°C/min fino a 600°C e 6h di stasi, il materiale è raffreddato e poi macinato (Fig. 44b e 44c) ed inserito in muffola per una seconda rampa 5°C/min fino a 850°C e 4 h di stasi. Una rampa 8°C/min per tornare a temperatura ambiente.

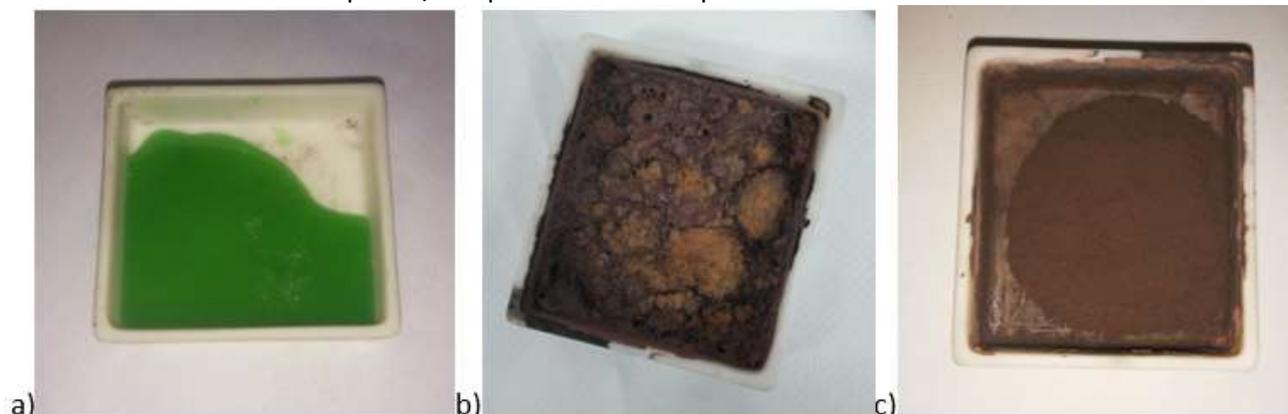


Figura 44 – Foto passaggi Sintesi V materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$

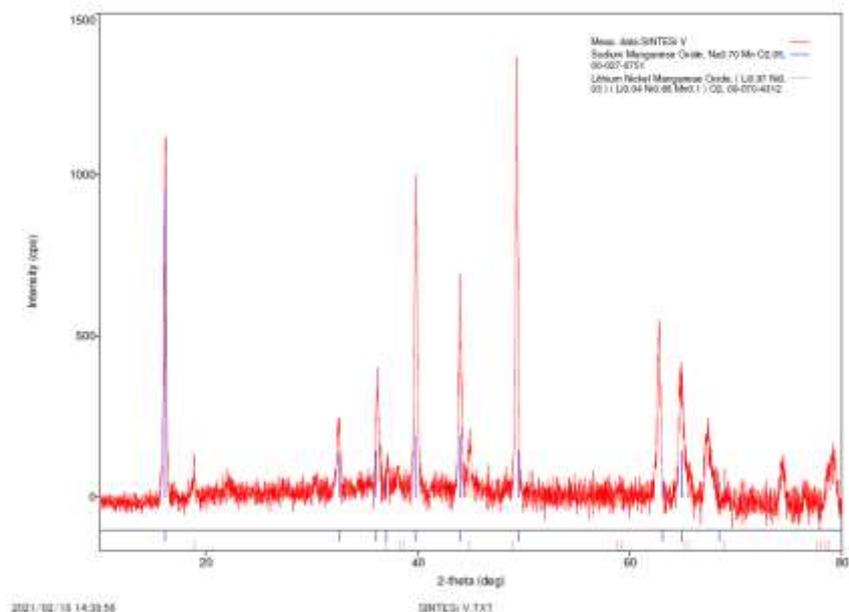


Figura 45 – Diffrattogramma del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi V

**Caratterizzazione morfologica e raggi X:** In figura 45 sono riportati il diffrattogramma raggi X del prodotto finale e in figura 46 le immagini SEM della polvere. I picchi mostrano la formazione dello spinello di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  mentre le immagini mostrano una polvere con particelle di dimensione omogenea e di qualche decina di micron. Non sembrano essere presenti agglomerati significativi. Dalle immagine EDX (Fig.47) è evidente che la distribuzione del Mn risulta abbastanza uniforme su tutta la superficie mentre gli altri elementi sono presenti solo in alcune zone dell’area analizzata.

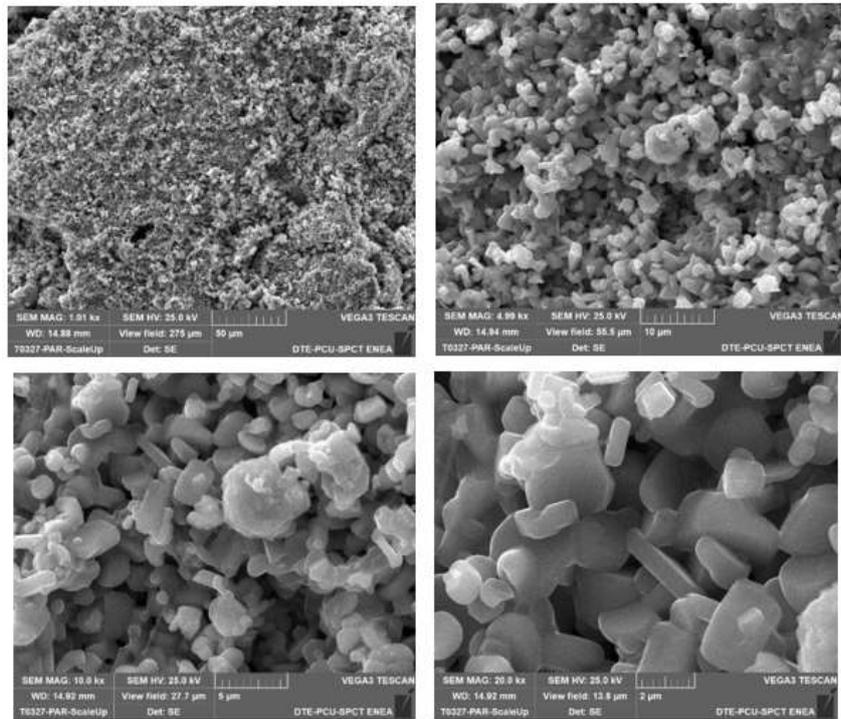


Figura 46 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi V

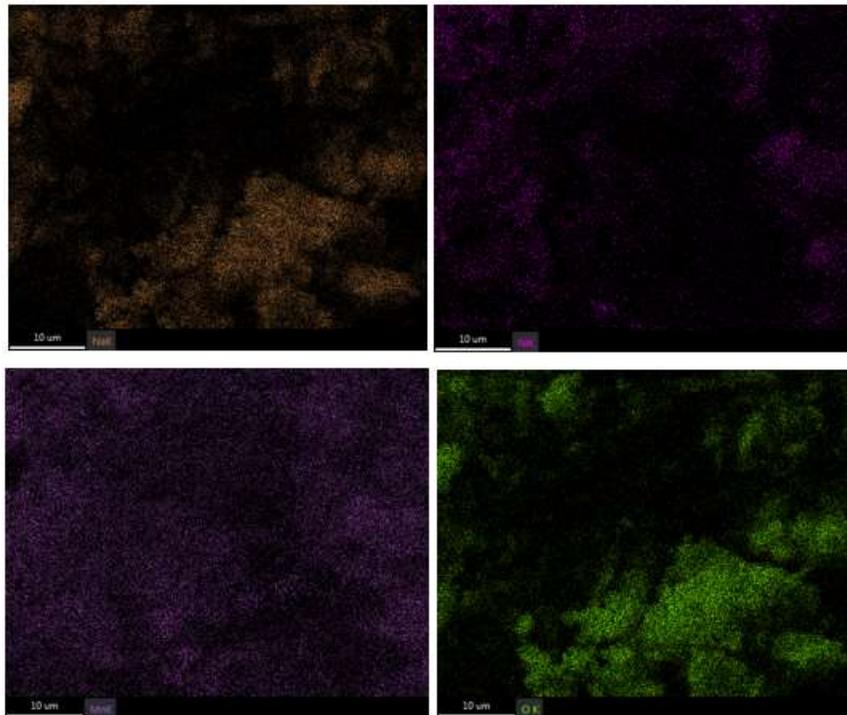


Figura 47 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi V

**Caratterizzazione elettrochimica:**

Il grafico in figura 48 mostra i cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria con il catodo  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuta da Sintesi V. La capacità specifica in carica è **87,0 mAh/g** mentre quella in scarica è **84,5 mAh/g**. La capacità specifica in carica e scarica in funzione dei cicli mostra un andamento costante e più stabile nei valori dopo i primi 40 cicli (Fig. 49).

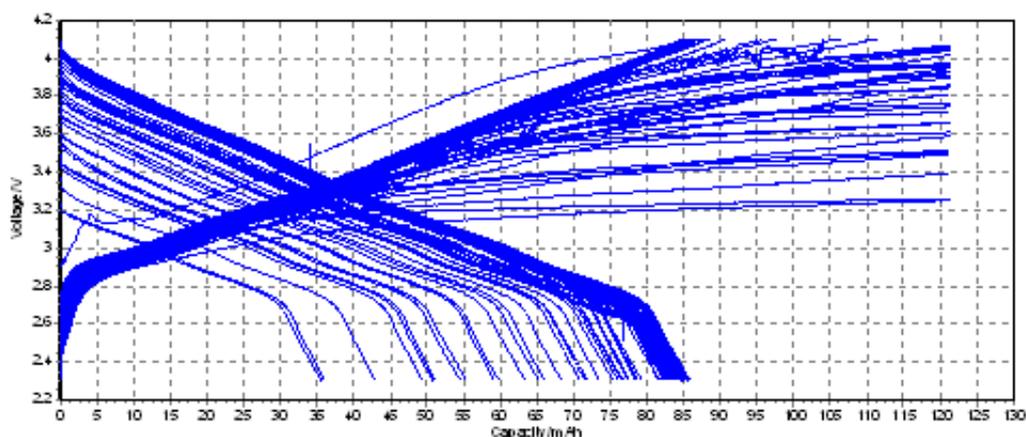


Figura 48 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  Sintesi V con la procedura Pierpi 34

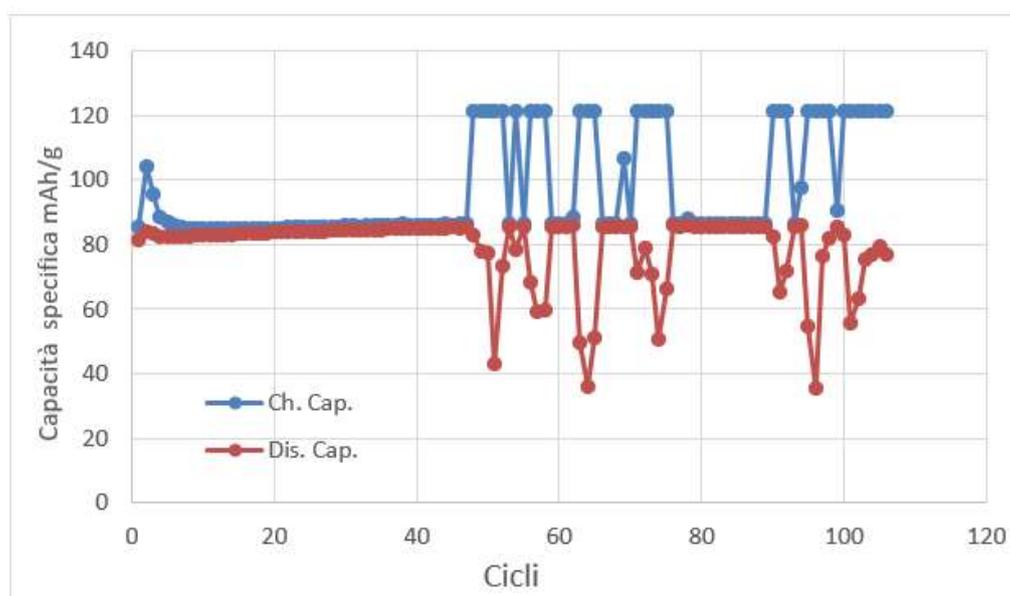


Figura 49 – Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi V

### 3.6 VI sintesi

Per questa sintesi sono stati utilizzati reagenti lasciati in camera secca a stabilizzarsi rimuovendo l'eccesso di acqua adsorbita. In tabella 8 sono riportati alcuni dati caratteristici della SINTESI VI come le quantità dei reagenti di partenza e i grammi di prodotto ottenuto nonché la resa della prova di sintesi:

Tabella 8 – Sintesi VI

| Reagenti   | Grammi | Volume H <sub>2</sub> O | Prodotto g | RESA |
|--|--------|-------------------------|------------|------|
| $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$           | 0,544  | 12ml                    | 6,213      | 72%  |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   | 2,66   |                         |            |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$ | 7,02   |                         |            |      |
| $(\text{CH}_3\text{COO}) \text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$    | 5,44   |                         |            |      |

**Procedimento:** i quattro acetati sono stati solubilizzati nella minima quantità di acqua necessaria ad ottenere una soluzione limpida. Dopodiché mantenendo costante l'agitazione della soluzione attraverso una ancorotta magnetica si è proceduto ad evaporare l'acqua in eccesso. Una volta ottenuto un gel pastoso di colore verde,

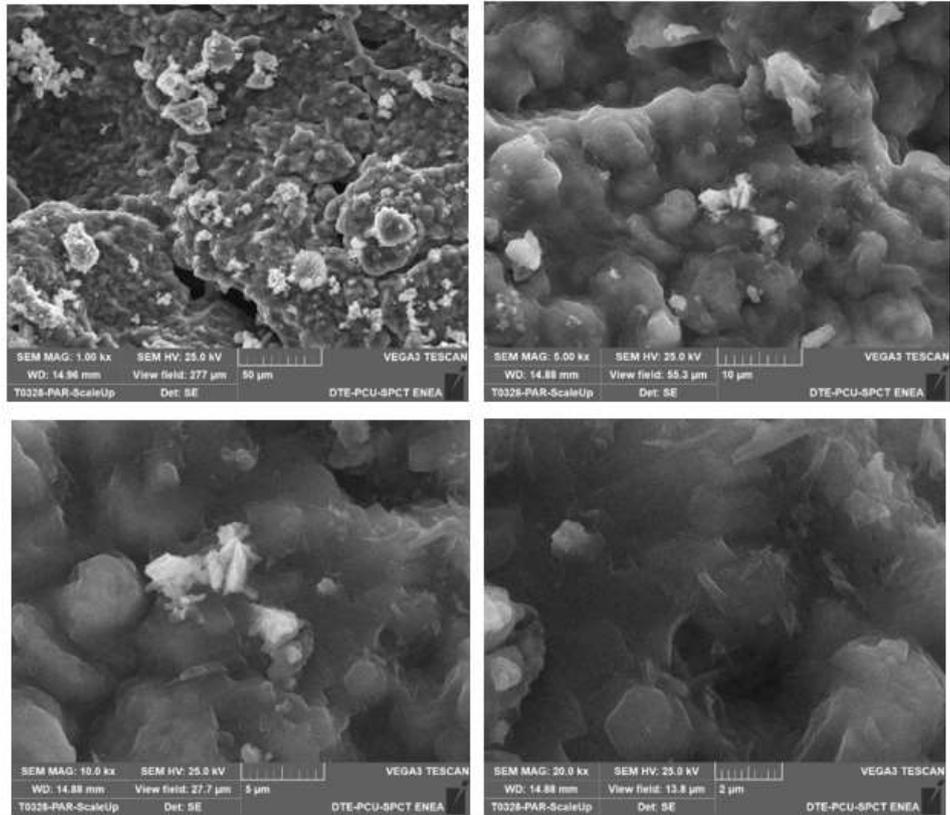


Figura 50 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintesi Via

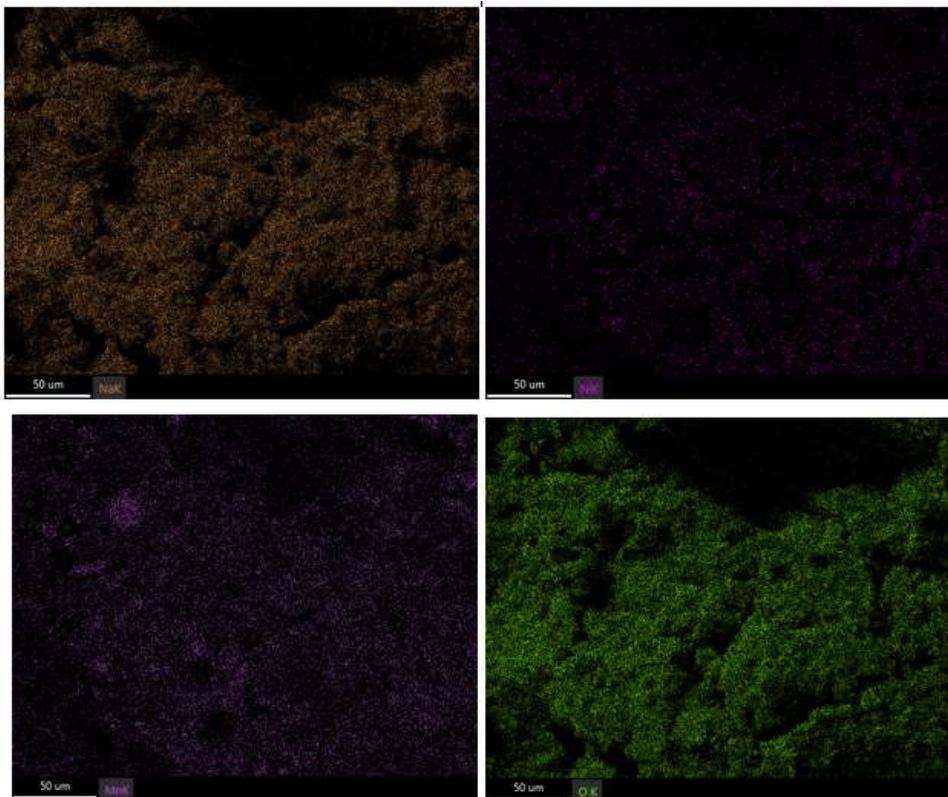


Figura 51 – Immagini EDAX del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintesi Via

lo stesso è stato diviso in due quantità uguali e poi steso in due crogioli di allumina. Si sono effettuati due trattamenti termici diversi per lo stesso materiale così da studiare la variazione del processo in funzione del tempo di cottura.

- a) La sintesi VIa è caratterizzata da un trattamento termico: rampa 0,5°C/min fino a una temperatura di 850°C e una stasi di 8h.

**Caratterizzazione morfologica:** In figura 50 sono mostrate le immagini SEM della polvere. Le immagini mostrano la polvere di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  come ricoperta da una patina per cui non si riesce a distinguere la forma e le dimensioni delle particelle. Dalle immagini EDX (Fig.51) è evidente che la distribuzione di tutti gli elementi risulta abbastanza uniforme su tutta la superficie dell'area analizzata.

**Caratterizzazione elettrochimica:**

Il grafico in figura 52 mostra i cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria con il catodo  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuta da Sintesi VIa. La capacità specifica in carica è **56,0 mAh/g** mentre quella in scarica è **52,0 mAh/g**. I valori rimangono stabili ma molto bassi per i 10 cicli.

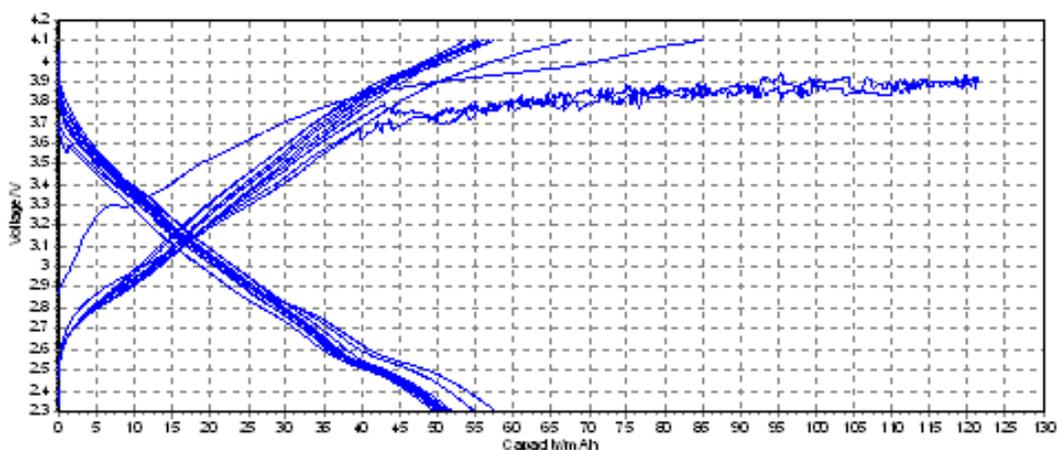


Figura 52 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  Sintesi VIa con la procedura Pierpi 34

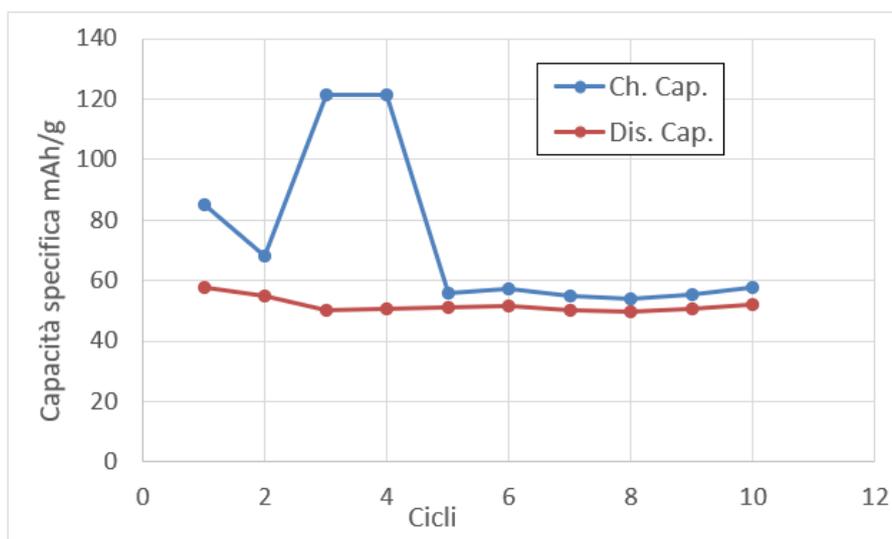


Figura 53 – Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi VIa

- b) La Sintesi VIb è caratterizzata da un trattamento termico: rampa 0,5°C/min fino a una temperatura di 850°C e una stasi di 4h

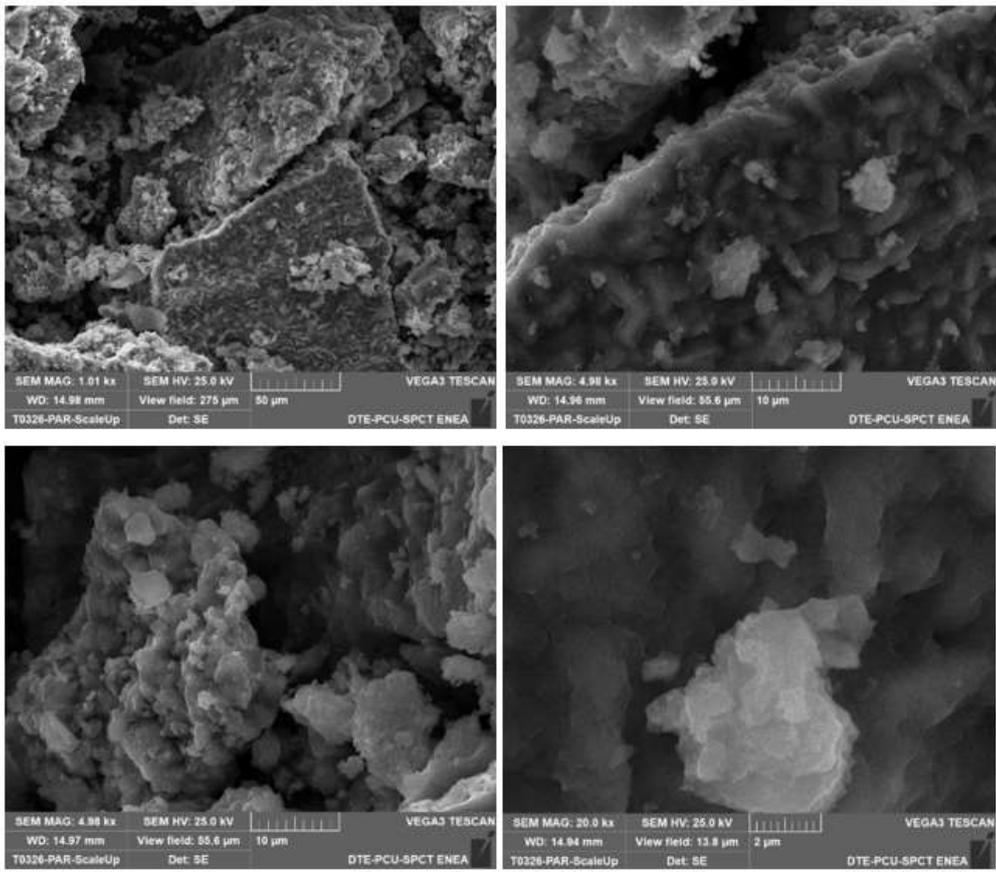


Figura 54 – Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintesi Vib

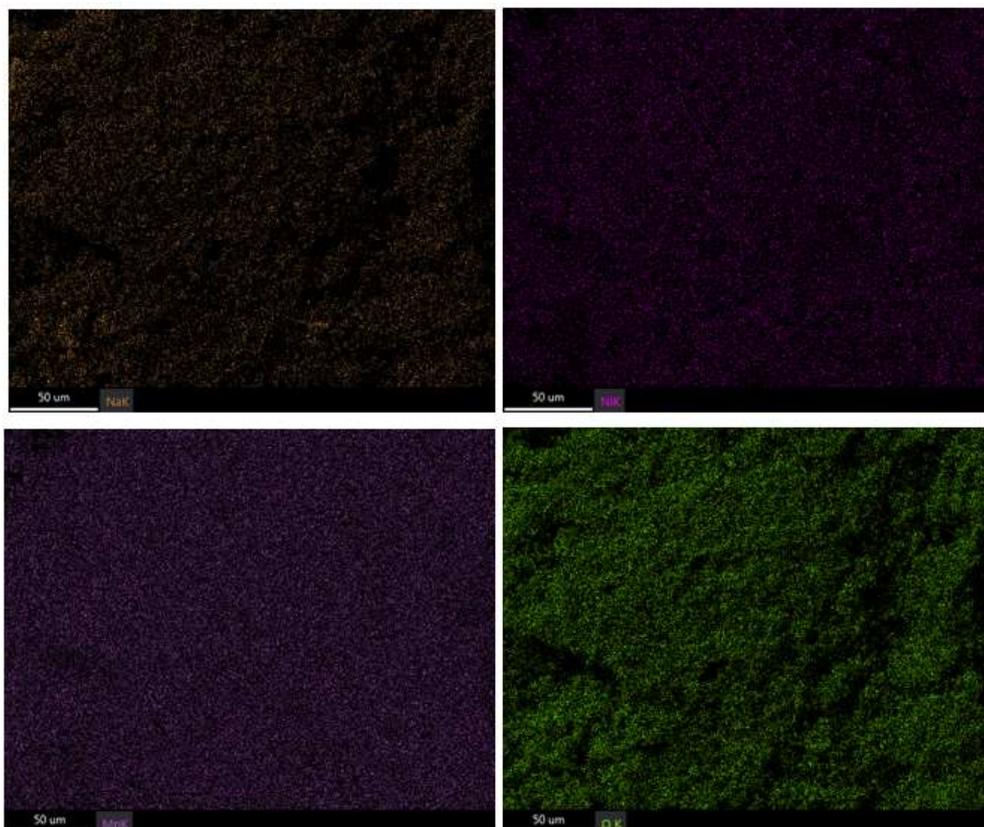


Figura 55 – Immagini EDAX del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintesi Vib

**Caratterizzazione morfologica:** In figura 54 sono mostrate le immagini SEM della polvere. Le immagini mostrano la polvere di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  agglomerata in zolle molto grosse in cui si evidenziano delle particelle di dimensioni inferiori. Dalle immagini EDX (Fig. 55) è evidente una distribuzione omogenea di tutti gli elementi su tutta la superficie dell'area analizzata.

**Caratterizzazione elettrochimica:**

Il grafico in figura 56 mostra i cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria con il catodo  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuta da Sintesi VIb. La capacità specifica in carica è **51,5 mAh/g** mentre quella in scarica è **50,0 mAh/g**. L'andamento dei valori di capacità specifica mostra una costante nei cicli 10 – 70 per poi fare un piccolo salto a valori più alti. La capacità specifica rimane comunque molto bassa (Fig.57).

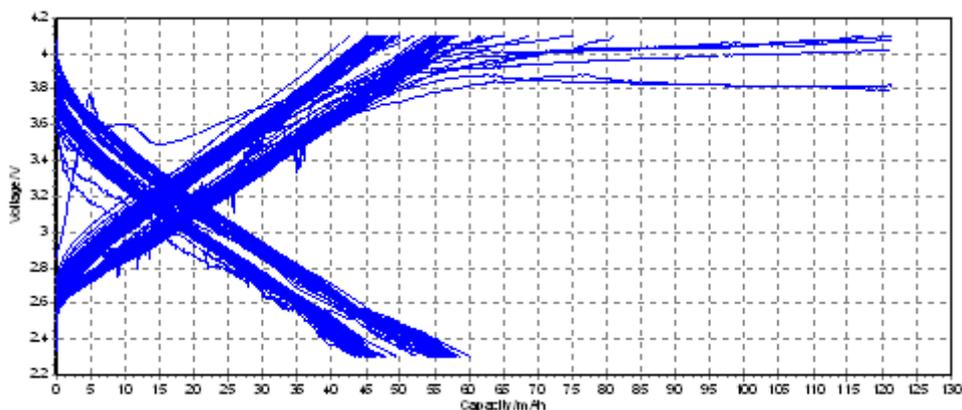


Figura 56 – Cicli di carica e scarica della batteria di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  Sintesi VIb con la procedura Pierpi 34

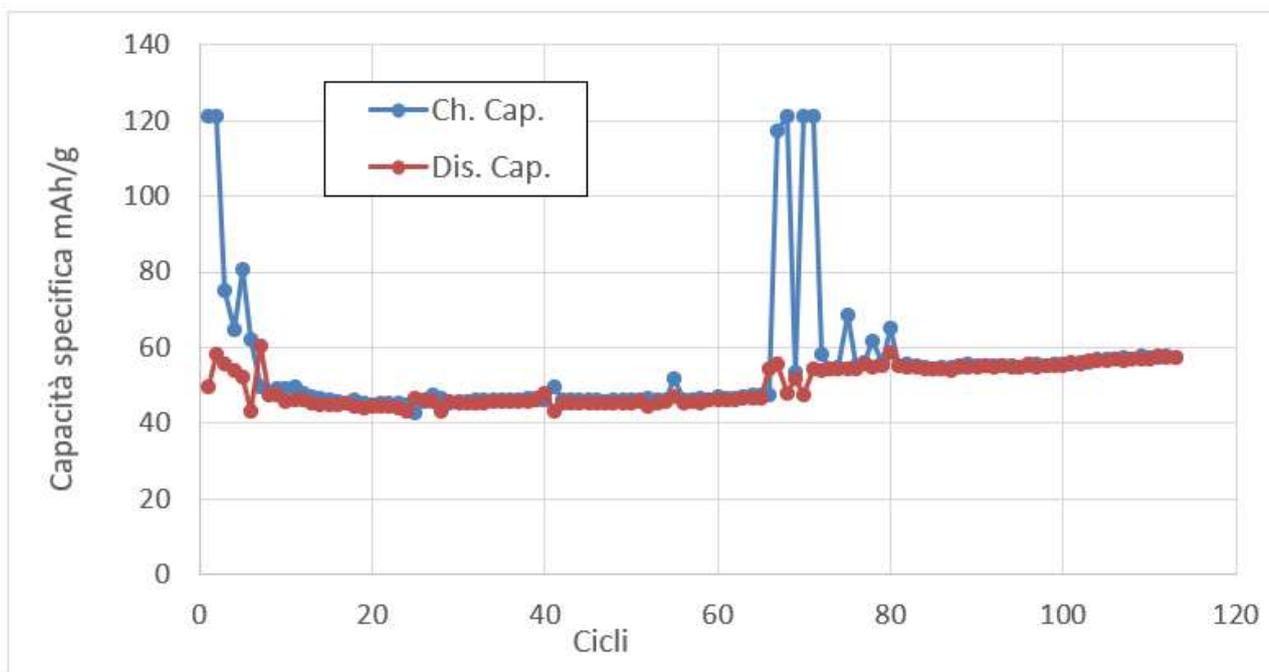


Figura 57 – Andamento della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintesi VIb

## 4 Conclusioni

Per questo secondo anno l'attività ha previsto la produzione in quantità di kilo del LMNO utilizzando il processo di *scale-up* della sintesi studiato nel primo anno.

La sintesi è stata effettuata su larga scala ed è caratterizzata da un processo in *batch* che può essere semplicemente iterato per ottenere la quantità di materiale desiderata. Con un solo ciclo si ottengono fino a 300g di materiale catodico, il limite è imposto dalla grandezza dei forni a disposizione. Il prodotto finale è molto buono con valori di capacità specifica paragonabili a quelli del materiale di scala di laboratorio usato come standard. La resa è stata prossima al 100%, confermando che la procedura utilizzata nel processo di *scale-up* sono valide.

Al fine di rendere il processo sostenibile e a bassi costi è stato effettuato un test sui vassoi di allumina utilizzati per il trattamento termico. I risultati hanno dimostrato che gli stessi vassoi possono essere riutilizzati più di una volta.

Una seconda attività prevista in questo anno riguardava lo studio della reazione a stato solido per la produzione di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ , un materiale catodico contenente Na per le batterie di nuova generazione Na-ione.

In tabella 9 sono riportati in maniera schematica i risultati ottenuti per lo studio su scala di laboratorio della sintesi del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ .

**Tabella 9 – Risultati sintesi  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$**

|                        | Trattamento termico                  | Resa  | Cap. spec.<br>(mAh/g) | note                          |
|------------------------|--------------------------------------|-------|-----------------------|-------------------------------|
| <b>Sintesi I</b>       | 0,5°C/min 800°C 4h                   | 85%   | 67 - 65               | *                             |
| <b>Sintesi II</b>      | 0,5°C/min 800°C 4h                   | 100%  | 85,0 - 77,5           | Reagenti dry                  |
| <b>Sintesi III</b>     | 0,5°C/min 800°C 4h                   | 90%   | 68 - 64               | *ripetizione della 1          |
| <b>Sintesi IV</b>      | 0,5°C/min 850°C 4h                   | 95%   | 94,5 - 87,0           | T <sub>cottura</sub> maggiore |
| <b>Sintesi V</b>       | 2°C/min 600°C 6h<br>+ 5°C/min 850 4h | 96,5% | 87,0 - 84,5           | Macinazione                   |
| <b>Sintesi<br/>VIa</b> | 0,5°C/min 850°C 8h                   | 72%   | 56 - 52               | Reagenti dry e doppi in peso  |
| <b>Sintesi<br/>VIb</b> | 0,5°C/min 850°C 4h                   |       | 51 - 50               |                               |

La reazione prevede gli stessi due passaggi studiati per la sintesi di LNMO ma l'introduzione del Na nell'ossido misto finale introduce alcune problematiche sulla stabilità e prestazione del prodotto finale. Ad esempio questi materiali risultano piuttosto sensibili all'umidità atmosferica con cui innescano reazioni secondarie che portano alla formazione di carbonati presenti come impurezza nell'ossido misto.

I risultati riportati in tabella mostrano che la resa della sintesi si dimostra abbastanza buona anche se la capacità specifica misurata per i tutti i materiali è ancora molto lontana da quella teorica (119,5 mAh/g).

Alzare la temperatura di cottura finale ha portato ad un ossido misto più performante mentre l'introduzione di una macinazione a metà del trattamento termico non sembra avere un effetto sul prodotto finale.

L'ultima sintesi, a partire da reagenti in quantità doppia, non ha dato buoni risultati sia come resa che come capacità specifica e allungare il tempo di stasi a 850°C non sembra avere influenza sul prodotto finale.

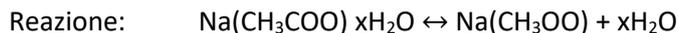
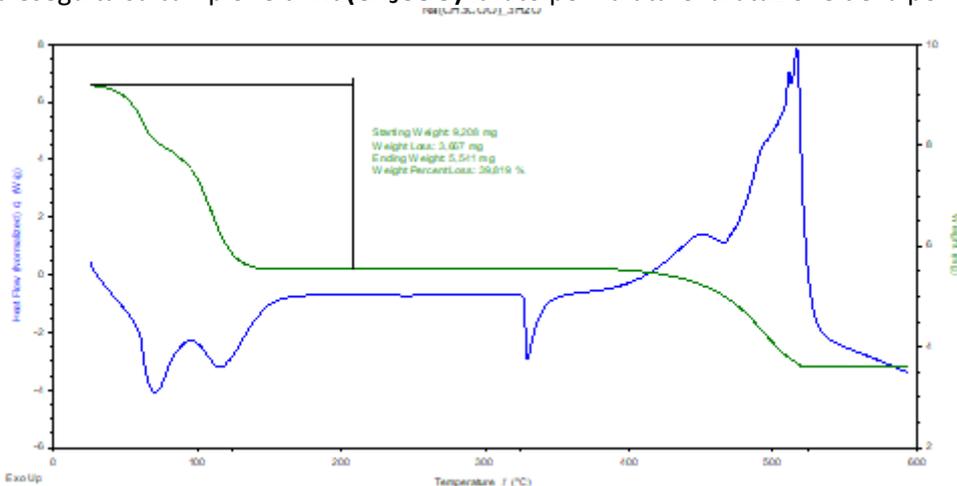
Nel terzo anno verrà affrontato il processo su larga scala e la produzione di un kilo di questo materiale catodico, ma sarà necessario ripetere alcune prove di sintesi per definire meglio i parametri del processo.

## 5 Appendice

### ANALISI TERMICA

I parametri delle misure di termogravimetria sono: flusso aria sintetica a 100 ml/min, Rampa di temperatura: 10°C/min. Di seguito l'analisi TGA per i vari acetati:

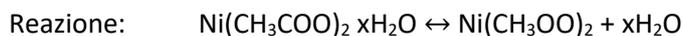
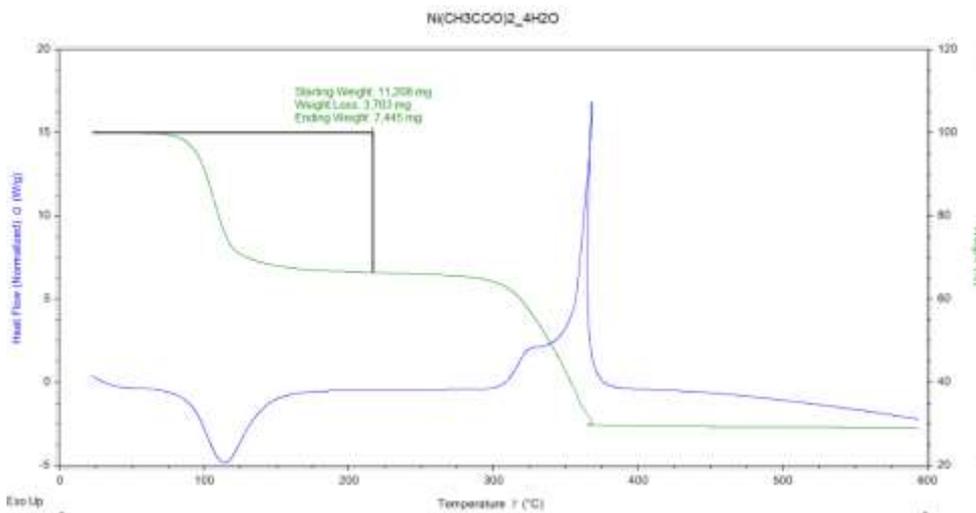
Analisi termica eseguita su campione di **Na(CH<sub>3</sub>COO)** idrato per valutare idratazione della polvere



|                        | <b>Na(CH<sub>3</sub>COO) xH<sub>2</sub>O</b> | <b>xH<sub>2</sub>O</b> | <b>Na(CH<sub>3</sub>COO)</b> |
|------------------------|--|------------------------|------------------------------|
| <b>PM</b>              | 82+ x18                                      | x18                    | 82                           |
| <b>Peso</b>            | 9,208 mg                                     | 3,667 mg               | 5,541 mg                     |
| <b>Mole</b>            | 0,0676 (x=3)                                 | 0,203                  | 0,0676                       |
| <b>Rapporto molare</b> | <b>1</b>                                     | <b>3</b>               | <b>1</b>                     |

L'acetato perde tutta la sua acqua di idratazione in due step entro i 200°C per un totale di 3 molecole di H<sub>2</sub>O per una di Na(CH<sub>3</sub>COO). Attorno a 325°C è evidente un picco di fusione a cui segue il processo di degradazione che si conclude poco dopo i 500°C. Il residuo è una polvere nera

Analisi termica eseguita su campione di **Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>** idrato per valutare idratazione della polvere

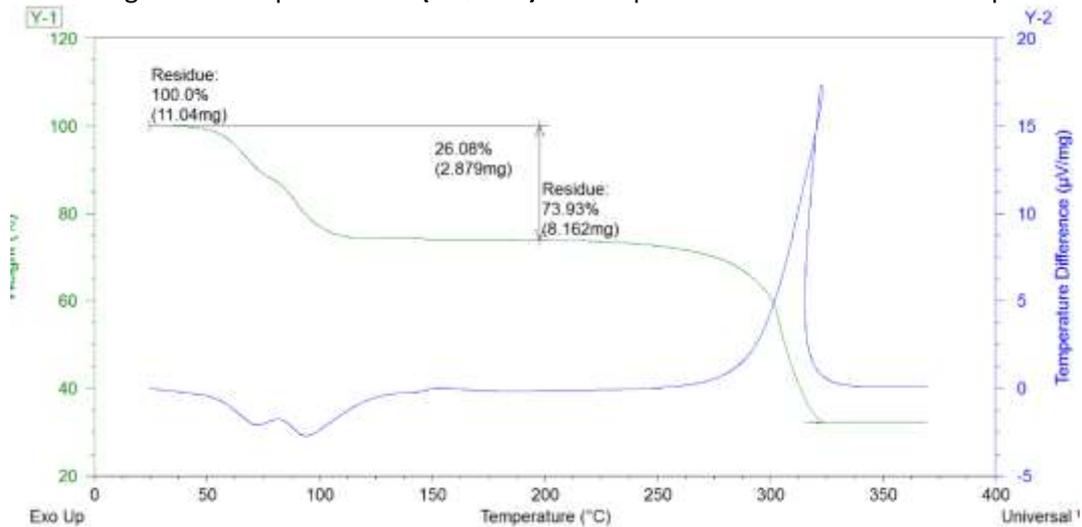


| <b>Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> x H<sub>2</sub>O</b> | <b>H<sub>2</sub>O</b> | <b>Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></b> |
|---|-----------------------|--|
|---|-----------------------|--|

|                        |              |          |          |
|------------------------|--------------|----------|----------|
| <b>PM</b>              | 176,7+ x18   | x18      | 176,7    |
| <b>Peso</b>            | 11,208 mg    | 3,763 mg | 7,445 mg |
| <b>Mole</b>            | 0,0420 (x=5) | 0,209    | 0,04213  |
| <b>Rapporto molare</b> | 0,99 (x=5)   | 4,96     | 1        |

L'acetato perde tutta la sua acqua di idratazione in un unico step entro i 150°C per un totale di circa 5 molecole di H<sub>2</sub>O per una di Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Attorno a 300°C inizia il processo di degradazione che si conclude attorno ai 380°C. Il residuo è una polvere nera

Analisi termica eseguita su campione di **Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>** idrato per valutare idratazione della polvere

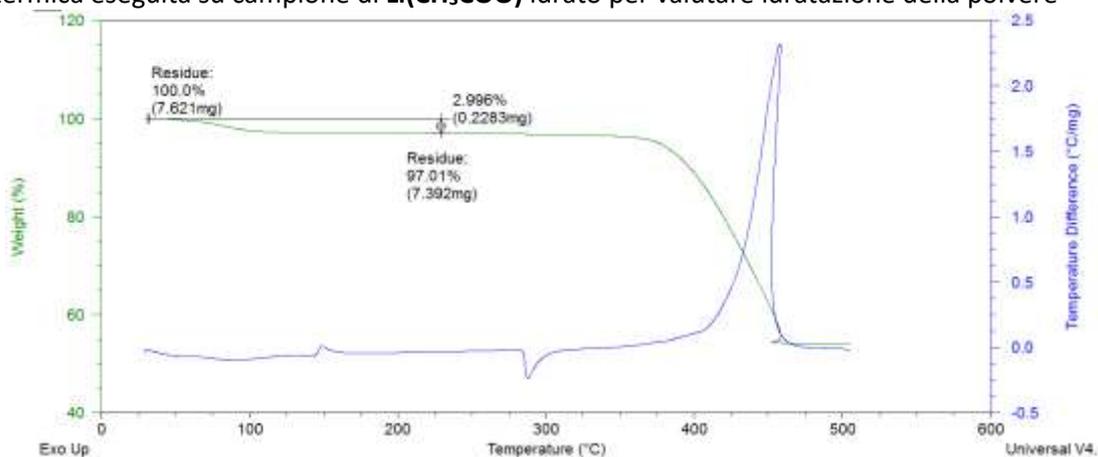


Reazione:  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O \leftrightarrow Mn(CH_3COO)_2 + xH_2O$

|                        | <b>Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> xH<sub>2</sub>O</b> | <b>H<sub>2</sub>O</b> | <b>Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></b> |
|------------------------|--|-----------------------|--|
| <b>PM</b>              | 173+ x18   | x18                   | 173                                      |
| <b>Peso</b>            | 11,04 mg   | 2,879 mg              | 8,162 mg                                 |
| <b>Mole</b>            | 0,047 (x=3,4)  | 0,160                 | 0,047                                    |
| <b>Rapporto molare</b> | 1 (x=3,4)  | 3,4                   | 1  |

L'acetato perde tutta la sua acqua di idratazione in due fasi entro i 200°C per un totale di 3,4 molecole di H<sub>2</sub>O per una di Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. C'è una piccola transizione esotermica attorno ai 150°C e inizia a 250°C il processo di degradazione che si conclude poco dopo i 320°C. Il residuo è una polvere nera

Analisi termica eseguita su campione di **Li(CH<sub>3</sub>COO)** idrato per valutare idratazione della polvere



Reazione:



|                        | <b>Li(CH<sub>3</sub>COO) · xH<sub>2</sub>O</b> | <b>H<sub>2</sub>O</b> | <b>Li(CH<sub>3</sub>COO)</b> |
|------------------------|--|-----------------------|------------------------------|
| <b>PM</b>              | 66 + x18                                       | x18                   | 66                           |
| <b>Peso</b>            | 7,621 mg                                       | 0,228 mg              | 7,392 mg                     |
| <b>Mole</b>            | 0,112 (x=0,11)                                 | 0,013                 | 0,112                        |
| <b>Rapporto molare</b> | 1 (x=0,11)                                     | 0,11                  | 1                            |

L'acetato perde la sua (poca) acqua di idratazione entro i 200°C per un totale di 0,11 molecole di H<sub>2</sub>O per una di Li(CH<sub>3</sub>COO). Ci sono due piccole transizioni, una a 150°C (esotermica) e l'altra poco prima di 300°C (endotermica). Quest'ultima probabilmente è la fusione a cui segue il processo di degradazione che inizia a 350°C e si conclude poco dopo i 450°C. Il residuo è una polvere grigia.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. C. Paoletti, F.A. Scaramuzzo, S. Galli, M. Pasquali, "Produzione di LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> e sua caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica", Report RdS/PTR2019/100.
2. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, "Research Development on Sodium-Ion Batteries" Chem. Rev. 2014, 114, 11636– 11682.
3. A. Aurora, L. Della Seta, P. Gilon, L. Silvestri, G. Tarquini, P.P. Prosini "Sintesi e caratterizzazione elettrochimica del NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> e prove di stabilità elettrochimica", Report RdS/PTR2019/093.
4. Y. Lei, X.Li, L. Liu, G. Ceder, "Chemistry of Materials", 2014, 26, 5288-5296.