



Ricerca di Sistema elettrico

# Produzione di 1 kg di $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ e sua caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica

C. Paoletti, L. Della Seta, P. Prosinì

PRODUZIONE DI 1 KG DI  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  E SUA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA ED ELETTROCHIMICA

C. Paoletti<sup>1</sup>, L. Della Seta<sup>1</sup>, P.P. Prosini<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ENEA

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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 36 - *Scale-up di processi produttivi 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone-ENEA

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

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ .....	7
2.1 SCALE-UP DEL PROCESSO DI SINTESI DEL $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ .....	8
2.2 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI 1KG DI $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ E APPARECCHIATURA SPERIMENTALE .....	9
2.3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA: RAGGI X E MORFOLOGICA TRAMITE SEM .....	14
2.4 PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE DEL $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ .....	18
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22

## Sommario

Nel seguente rapporto tecnico sono riportate le attività svolte per il terzo anno dell'accordo di programma triennale 2019-2021 e riguardanti il WP1 LA36.

Il lavoro previsto riguardava:

- Produzione su larga scala (1 Kg di materiale) del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  studiato e caratterizzato l'annualità precedente

In questo terzo anno si è proceduto, quindi, alla sintesi di una quantità significativa dello spinello di  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ . Il processo prevede due passaggi fondamentali: una miscelazione omogenea dei reagenti di reazione 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, 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 sono stati eseguiti nell'annualità precedente.

In base ai risultati ottenuti si è ottimizzato il processo per la sintesi su larga scala definendo un programma di cottura caratterizzato da una rampa molto lenta e una stasi a temperatura di almeno 4 ore. La possibilità di utilizzare più vassoi nello stesso forno e di riutilizzare gli stessi anche dopo una precedente cottura rende il processo più sostenibile e a bassi costi. Il processo risulta anche versatile in termini di scalabilità perché porta alla produzione di un materiale con le stesse qualità così da poter semplicemente implementare il numero di *batch* per la produzione della quantità di materiale desiderata.

Il gel ottenuto dalla fase di miscelazione deve essere ben asciugato per permettere una polverizzazione del materiale così da aumentare il contatto intimo dei quattro reagenti fondamentale per la reazione a stato solido che avverrà in muffola ad alta temperatura.

Per la realizzazione di una polvere fine si è reso necessario l'utilizzo di un mulino ad ultracentrifuga.

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.

## 1 Introduzione

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 [1,2].

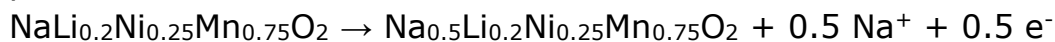
Tra i possibili materiali a base di Na, la scelta è caduta sul  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  [3] già in parte caratterizzato e investigato l'anno precedente nell'attività LA 26 come descritto nel rapporto tecnico RdS/PTR2020/160 [4]. Lo spinello  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  è un ossido stratificato di tipo P2 e ha attirato grande attenzione come catodo per batterie sodio ione in considerazione delle sue prestazioni elettrochimiche, presenta alcune criticità soprattutto per quanto riguarda la stabilità ad alta tensione di lavoro ma si dimostra il candidato più promettente tra i materiali appartenenti a questa famiglia.

La capacità specifica del materiale di formula  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ , espressa in  $\text{mAh g}^{-1}$  può essere calcolata con la formula:

$$Cs = n/PM * F / 3600 * 1000 \quad (1)$$

dove  $n$  è il numero di elettroni scambiato per mole di materiale,  $PM$  è il peso molecolare del materiale (112.24 UMA),  $F$  è la costante di Faraday ( $96486 \text{ C mole}^{-1}$ ), 3600 sono il numero di secondi contenuti in un'ora e 1000 è il coefficiente che permette di calcolare il valore in mAh.

Considerando che il processo di intercalazione coinvolge circa 0,5 moli di sodio per mole di materiale secondo la reazione:



avremo che la capacità specifica è pari a:

$$Cs = 0,5 / 112,24 * 96486 / 3600 * 1000 = 119,4 \text{ mAh g}^{-1}$$

Come già ampiamente studiato nell'annualità precedente, la sintesi prevede una reazione a stato solido molto simile nel procedimento a quella usata per il  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  RdS/PTR2019/100 [5] con la principale differenza di introdurre come reagente anche il sale acetato di Na.

L'attività prevista per il WP1 LA36, dell'accordo di programma triennale 2019-2021, prevedeva per il terzo anno la produzione di 1 Kg del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ . 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.

La sintesi di laboratorio 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.

Nel rapporto tecnico RdS/PTR2020/160 [4] sono stati riportati i risultati ottenuti per ottimizzare il procedimento su larga scala:

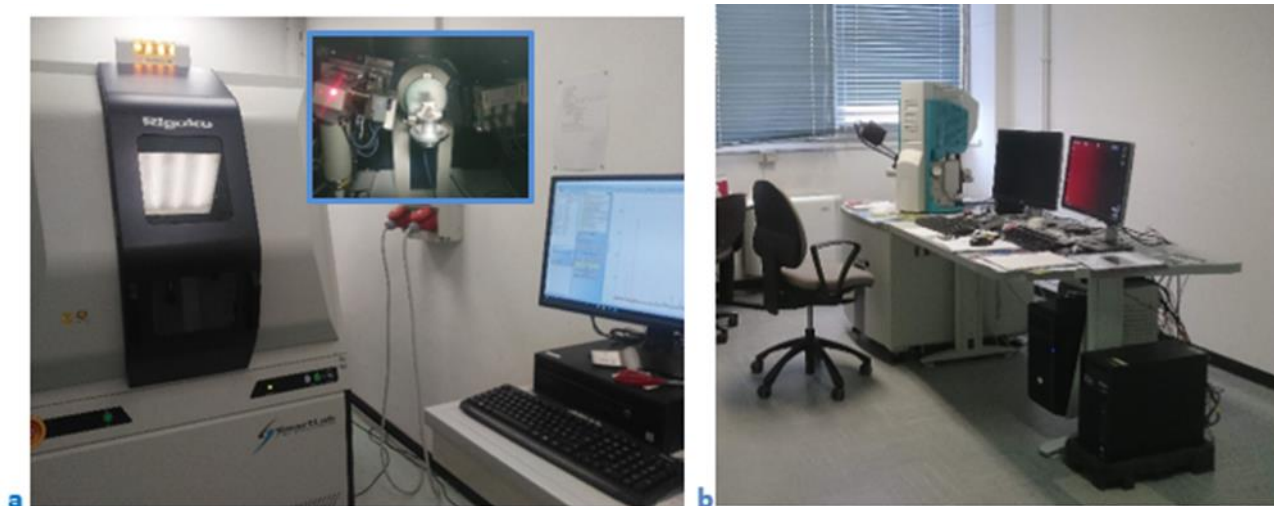
- per la prima fase in cui si ha la formazione di un gel umido è possibile usare pochi ml di acqua leggermente riscaldata e in cui vengono intimamente miscelati i quattro precursori.  
Il gel ha la caratteristica di poter essere manipolato facilmente e così inserito senza perdita di materiale nei crogioli 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 0,5 cm e una velocità di rampa pari a 0,5°C/min.
- prima della cottura finale ad alta temperatura si è reso utile l'introduzione di un passaggio di macinazione del materiale dopo un trattamento termico (ca.100°C) atto ad eliminare l'acqua in eccesso e ad asciugare il gel. Questo al fine di migliorare la miscelazione delle polveri riducendo le dimensioni delle particelle e poter formare uno strato compatto nel crogiolo di cottura così da assicurare un intimo contatto tra le particelle dei reagenti durante la cottura finale.

Per validare le prestazioni del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuto su larga scala, questo 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 $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$

Di seguito è riportata la descrizione della sintesi su larga scala del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ .

Il materiale ottenuto è stato caratterizzato tramite analisi raggi X 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  $2\theta=100$  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* (Fig. 5b) con sorgente LaB6 accoppiato con *EDAX element* per le misure EDX. Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate attraverso cicli di carica e scarica effettuati sulla batteria assemblata con il catodo di spinello  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sintetizzato.



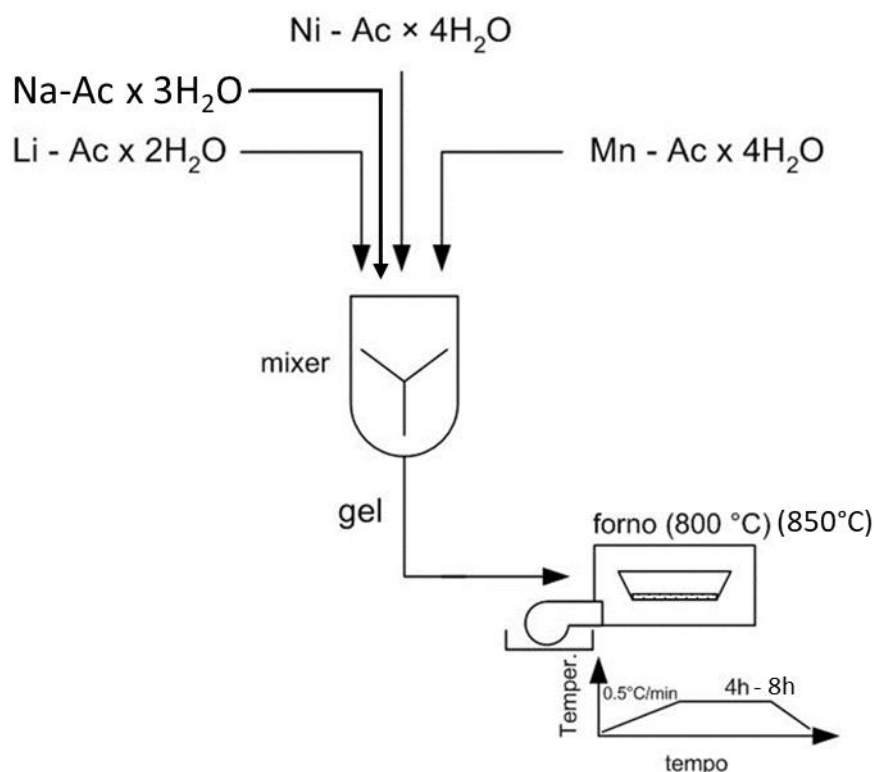
**Figura 5 – a) Diffrattometro raggi X RIGAKU SmartLab e b) Microscopio elettronico con EDX**

Nella Tabella 1 seguente sono specificati i reagenti di sintesi e le quantità usate, vengono anche riportati i pesi molecolari e la casa fornitrice dei prodotti chimici:

**Tabella 1 - Reagenti per sintesi**

Reagenti	g	Peso Molecolare	Casa fornitrice
Acetato di Litio idrato: $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50 g	$M_w = 102,02$	Sigma-Aldrich
Acetato di Nickel idrato: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	150 g	$M_w = 248,86$	Sigma-Aldrich
Acetato di Manganese idrato: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	440 g	$M_w = 245,08$	Sigma-Aldrich
Acetato di Sodio idrato: $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	320 g	$M_w = 136,08$	Sigma-Aldrich

## 2.1 Scale-up del processo di sintesi del $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$



**Figura 1 – Schema del processo di sintesi  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$**

Come già descritto nel precedente rapporto tecnico la sintesi del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  si basa sulla reazione ad alta temperatura tra gli acetati di Na, Li, Mn e Ni [4].

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 in muffola a 800°C per almeno 4h. Prima del trattamento termico ad alta temperatura è stata inserito un passaggio di essiccazione a 100 gradi in stufa e macinazione del prodotto.

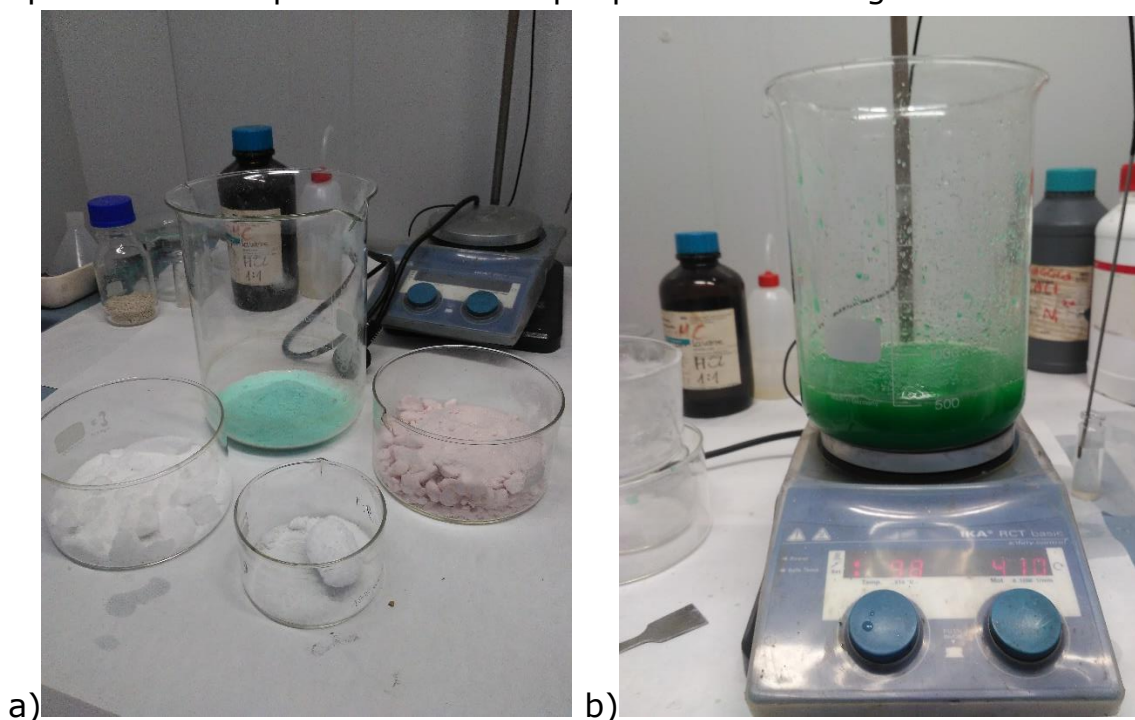
I campioni sono stati preparati miscelando in quantità stechiometriche gli acetati  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

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.



## 2.2 Descrizione del processo di produzione di 1kg di $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_4$ e apparecchiatura sperimentale

Per la fase di miscelazione, in cui la formazione del gel è il passaggio fondamentale, è stata individuata come apparecchiatura più idonea un miscelatore con contenitore riscaldato per effettuare contemporaneamente l'agitazione della soluzione e l'evaporazione dell'acqua. In figura 2a sono riportati i quattro sali di acetato nelle adatte quantità, usati come reagenti di partenza. La figura 2b mostra invece la solubilizzazione in acqua e la miscelazione in becher di vetro dei reagenti, la cui soluzione viene poi portata a temperatura di evaporazione dell'acqua per ottenere il "gel" di sintesi.



**Figura 2 – a) Foto dei sali di partenza per la sintesi del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  e b) Foto della soluzione acquosa dei quattro reagenti.**

Il "gel" ottenuto dopo l'evaporazione dell'acqua in eccesso è versato in un crogiolo per la successiva fase di cottura. In figura 3 è mostrato il crogiolo di allumina contenente il gel di un brillante colore verde.

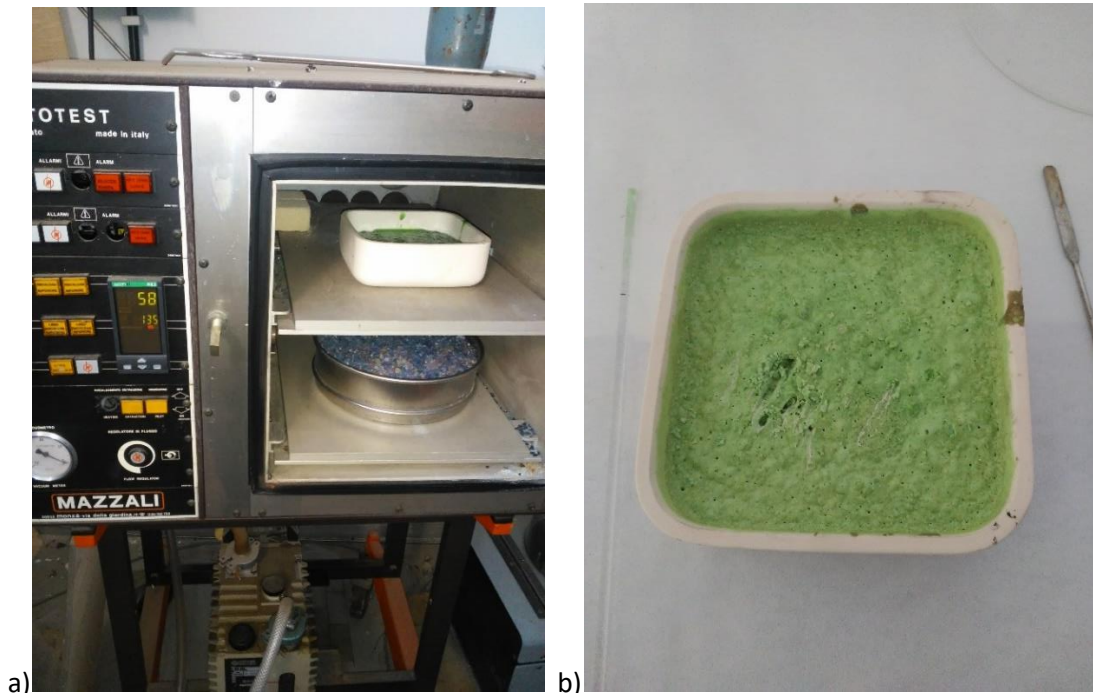


**Figura 3 – Foto del gel risultante dalla miscelazione dei quattro Sali di Acetato prima del trattamento termico**

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. 3).

Prima della cottura finale ad alta temperatura, il crogiolo di allumina con il gel è stato posto in stufa a temperatura di circa 100°C così da essiccare il materiale e procedere con una macinazione dello stesso.

In figura 4a e 4b sono riportate le foto del trattamento in stufa e del gel essiccato, rispettivamente.



**Figura 4 – a) Foto della stufa con il crogiolo durante l'essiccazione del gel e b) Foto del materiale essiccato**

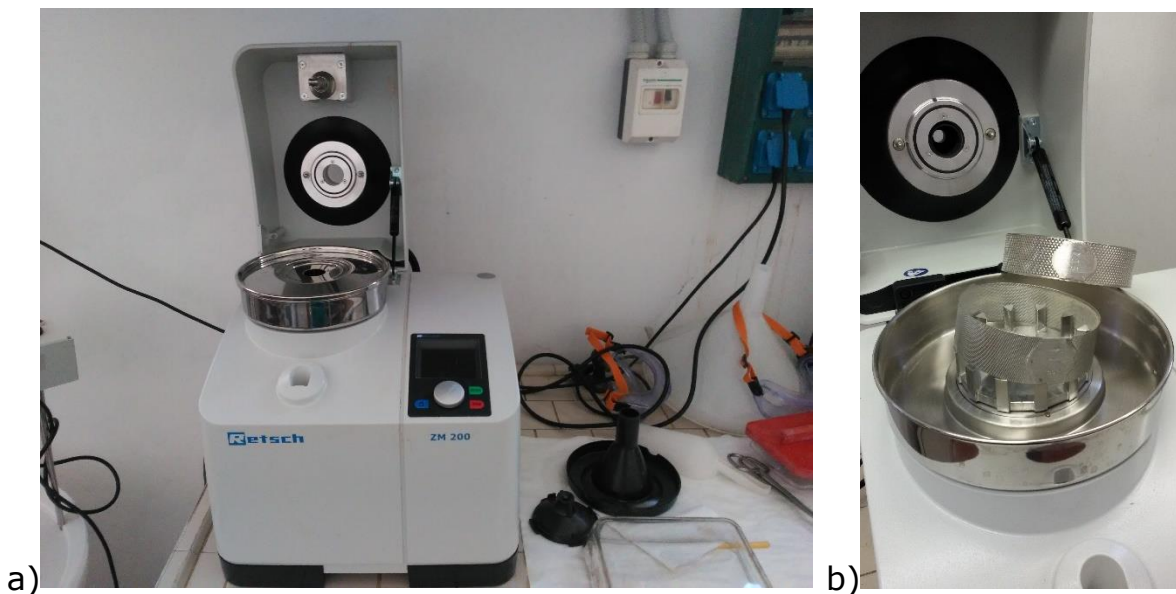


**Figura 5 – Foto del gel essiccato e sottoposto ad una prima macinazione con mortaio**

Il gel così asciugato viene estratto dal crogiolo e sottoposto ad una prima macinazione con mortaio (Fig.5), successivamente il materiale è stato macinato in un mulino ad ultra centrifuga.

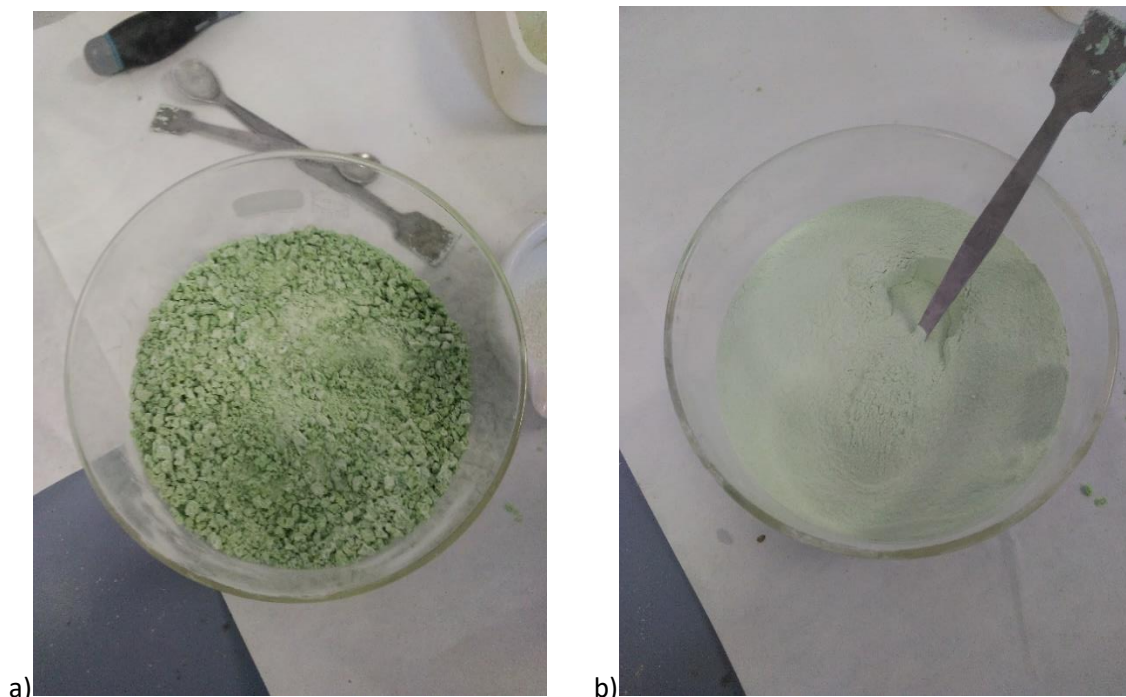
Per quanto riguarda la macinazione fine del materiale, si è scelto, anche qui dopo estesa ricerca esplorativa, un mulino ultracentrifugo della Retsch (modello ZM 200, 6,000-18,000 giri/min, 1300 W) (Fig. 6a), indicato per una macinazione rapida di materiali morbidi, medio-duri e fibrosi, in grado di trattare materiali di ingresso di dimensioni fino a 10 mm riducendo gli stessi a dimensioni inferiori a 40  $\mu\text{m}$  e in quantità fino al massimo di 900 ml. Il mulino è stato acquisito con un rotore a 12 denti ed un setaccio in Conidur con fori da 0.5 mm. (Fig.6b)

Anche se l'intero quantitativo del processo è trattato in maniera discontinua in più riprese, la tecnica della macinazione a livello industriale appare quella più fattibile e scalabile. La contemporanea riduzione di dimensione e la miscelazione delle polveri, preliminare alla fase finale di cottura, è un passo critico sia come fenomeno chimico che come fase del processo industriale, in quanto per creare un intimo contatto tra le particelle dei due reagenti è ovviamente favorevole la riduzione della loro dimensione. Per questo una soluzione tecnica come quella di un mulino ad ultracentrifuga adatto sia per la dimensione delle polveri prodotte che per la facilità di trattare anche grosse quantità di materiale, dati i ridotti tempi rapidi di miscelazione-frantumazione (pochi secondi), risulta un'ottima possibilità.



**Figura 6 - a) Foto del mulino ultracentrifugo della Retsch e b) particolare del rotore a 12 denti e del setaccio da 0.05mm**

In figura 7 sono mostrate le foto del gel secco pestato al mortaio (Fig.7a) e della polvere ottenuta dopo la macinazione (Fig.7b)



**Figura 7 - a) Foto del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  macinato con mortaio e b) macinato con mulino a ultracentrifuga (Retsch)**

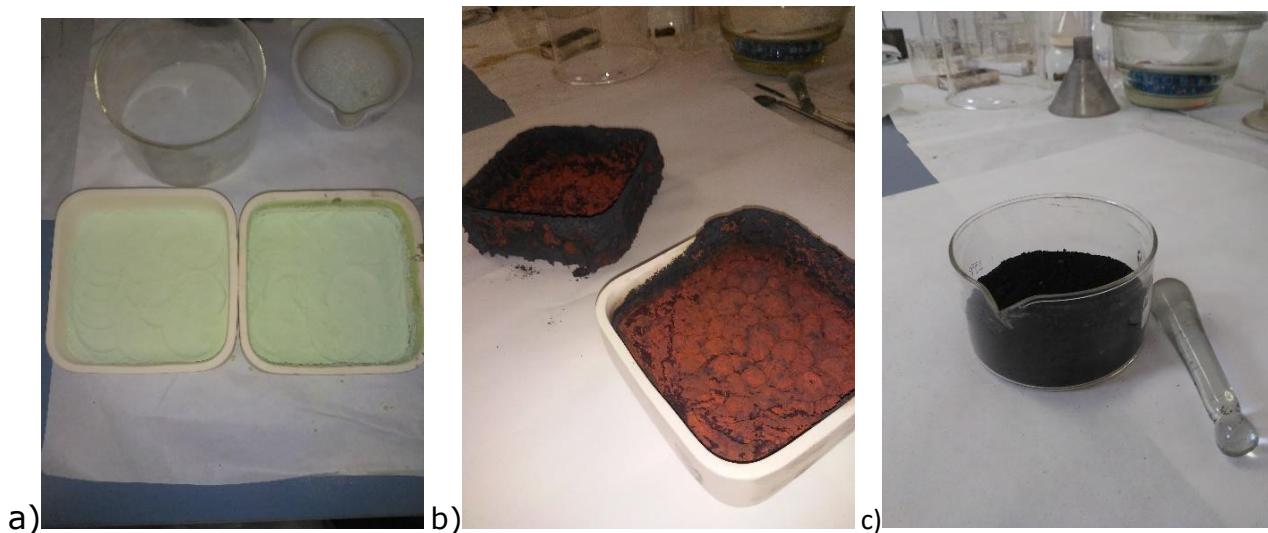
Per la fase di cottura è stato utilizzato un forno programmabile ad alta temperatura già disponibile presso il laboratorio (Fig.8), dove eseguire un'unica cottura con una rampa di temperatura 0,5 °C/min e un dwell di 4h a 800°C.



**Figura 8 - Forno con programmatore usato per entrambi le fasi di cottura del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$**

La polvere ottenuta è stata separata in due crogioli quadrati di dimensioni  $20 \times 20 \text{ cm}^2$  e inserita nel forno per la fase finale di cottura e sintesi dello spinello  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ .

In figura 9 sono visibili le foto del materiale prima della cottura (Fig.9a) e dopo la cottura nei crogioli (Fig.9b) e il prodotto finale recuperato inserito in un cristallizzatore di vetro (Fig.9c).

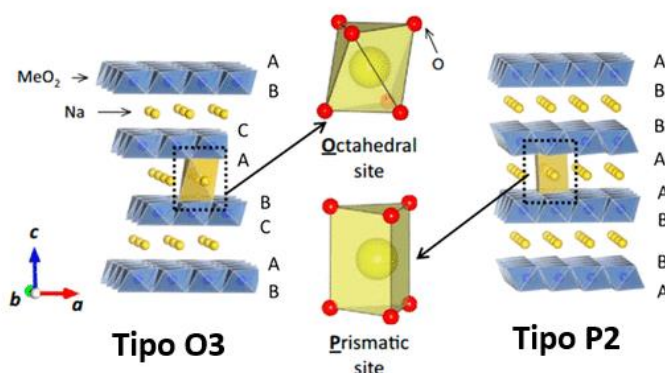


**Figura 9 – Foto del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  prima e dopo trattamento termico e la quantità recuperata dalla sintesi**

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

Come già detto precedentemente, l'ossido  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  presenta una struttura stratificata di tipo P2.

La struttura degli ossidi di metalli di transizione stratificati dipende sia dall'ordinamento di accatastamento dell'ossigeno sia dai siti occupati dagli ioni Na. Le strutture più comuni sono indicate con i simboli P2 e O3, così come descritte da C. Delmas nei primi anni 1980 [6]. Le lettere "P" e "O" rappresentano l'ambiente di coordinamento del metallo alcalino, "prismatico" e "ottaedrico", rispettivamente. I numeri "2" e "3" sono il numero di strati di metallo di transizione (MT) nell'unità di ripetizione di sovrapposizione. Uno schema delle strutture cristalline di P2 e O3 in un più generico ossido stratificato  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  è illustrato nella figura 10.  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  è un ossido stratificato di tipo P2 ed è costituito da fogli ottaedrici di  $\text{MeO}_6$  con ioni sodio inseriti tra loro. Tutti gli ioni sodio risiedono in siti prismatici e gli ossigeni sono impilati in modo "ABBA". Nella struttura O3, gli ioni sodio si trovano in punti ottaedrici tra gli strati MT e la disposizione degli atomi di ossigeno è "ABCABC".



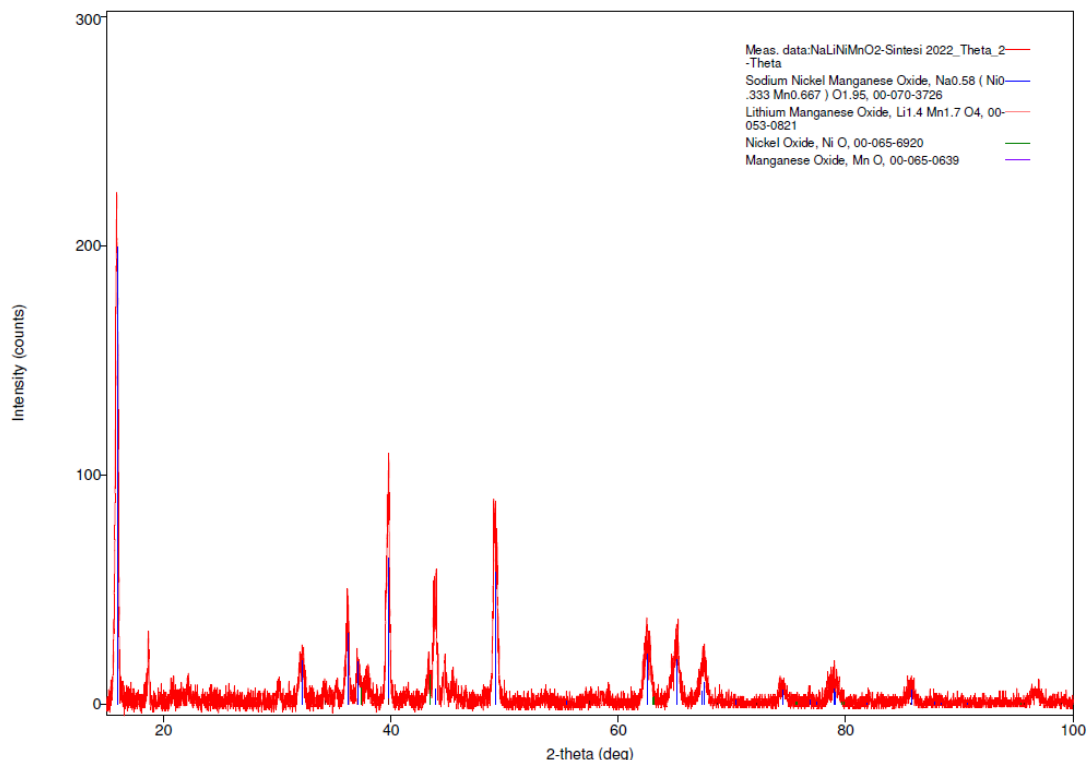
**Figura 10 - Schema delle strutture cristalline di  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  tipo O3 e tipo P2**

Durante il processo elettrochimico di carica/scarica, la struttura della fase P2 risulta più stabile di quella della fase O3. Inoltre, la struttura P2 offre percorsi di diffusione molto ampi per gli ioni sodio da cui ne consegue prestazioni in potenza superiori rispetto agli analoghi di tipo O3 [7].

Durante il processo di carica, l'ossido P2 subisce una trasformazione di fase, accompagnata dall'estrazione di  $\text{Na}^+$ .

Quando sottoposto a cicli di carica e scarica elettrochimica si nota una marcata perdita di capacità con il progredire della ciclazione, sebbene la trasformazione strutturale sia inizialmente reversibile. Questo comportamento è stato messo in relazione con la trasformazione strutturale  $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$  che potrebbe provocare un grave degrado strutturale nel materiale, che subirebbe anche transizioni di fasi che si instaurano tramite formazione di sovrastrutture ordinate e che

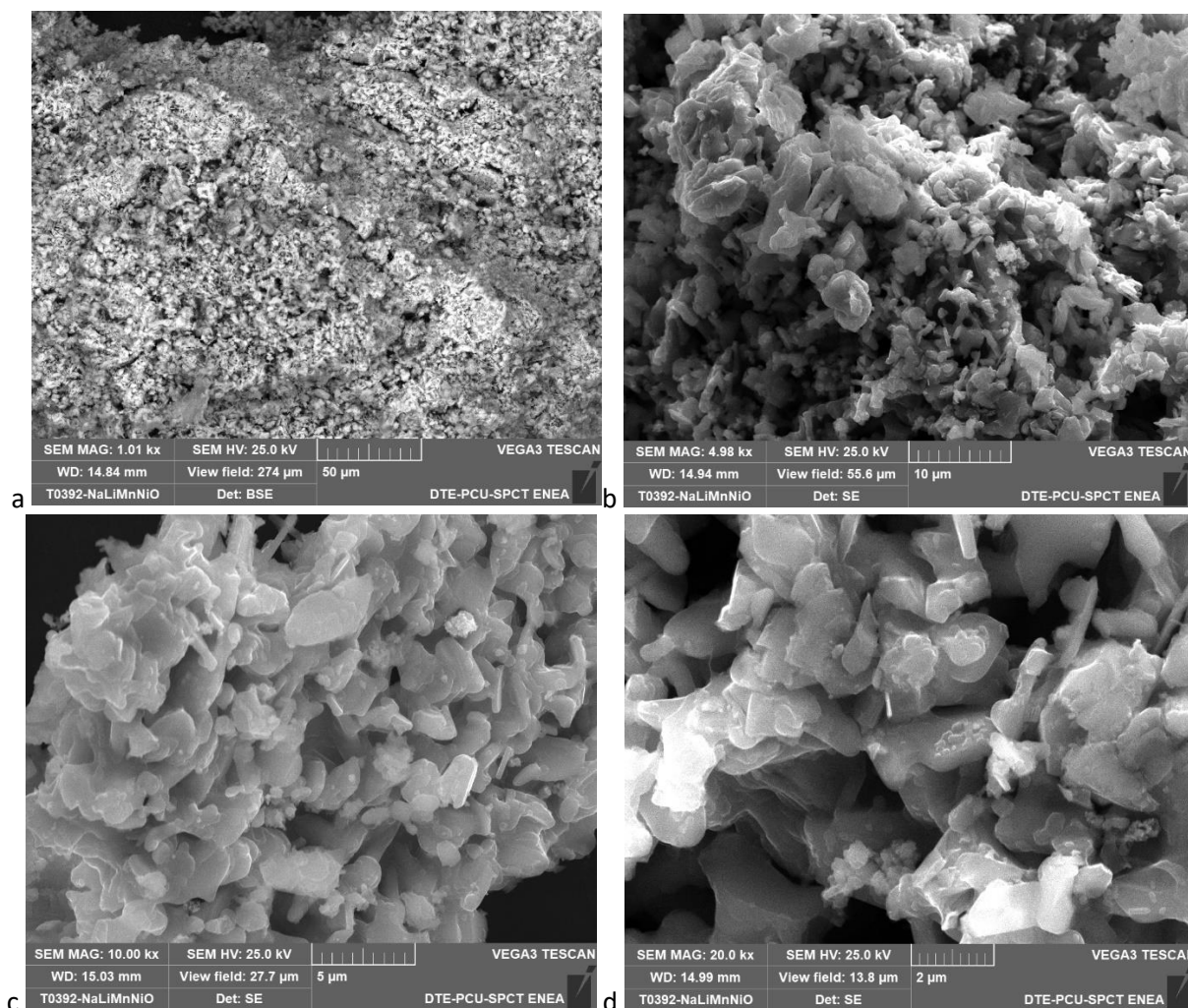
coinvolgono il rapporto tra i siti occupati dal sodio e quelli vacanti. L'ordinamento di ioni sodio/vacanze assume un particolare rilievo negli ossidi stratificati a base di sodio a causa della forte repulsione tra gli ioni sodio nello strato occupato da questi ioni, posti alternativamente agli strati occupati dai MT. La formazione di sovrastrutture ordinate è dannosa per le proprietà elettrochimiche perché le sovrastrutture abbassano il coefficiente di diffusione degli ioni sodio e riducono le capacità di trasporto degli ioni sodio. Diversi approcci sono stati proposti per migliorare le prestazioni di stoccaggio dei composti di tipo P2 e formula generale  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$ . La sostituzione del sodio con ioni alcalini (litio) o con ioni alcalino terrosi (magnesio) è stata una delle tecniche di stabilizzazione della struttura maggiormente studiate. Infatti, è generalmente riconosciuto che gli ioni litio utilizzati come droganti occupano preferibilmente gli strati destinati ai MT, poiché i siti presenti negli strati sodio sono troppo grandi per consentire agli ioni litio di permanervi stabilmente. La presenza di ioni litio porta alla perdita della possibilità di transizione di fase, migliorando così la stabilità strutturale [8, 9, 10]. In figura 11 è riportato Il diffrattogramma del materiale  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  ottenuto dal processo di sintesi in larga scala.



**Figura 11 – Diffrattogramma del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$**

Tutti i picchi relativi alla fase P2 del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  riportati in letteratura [3, 12] sono presenti, a conferma che il composto sintetizzato ha tale struttura.

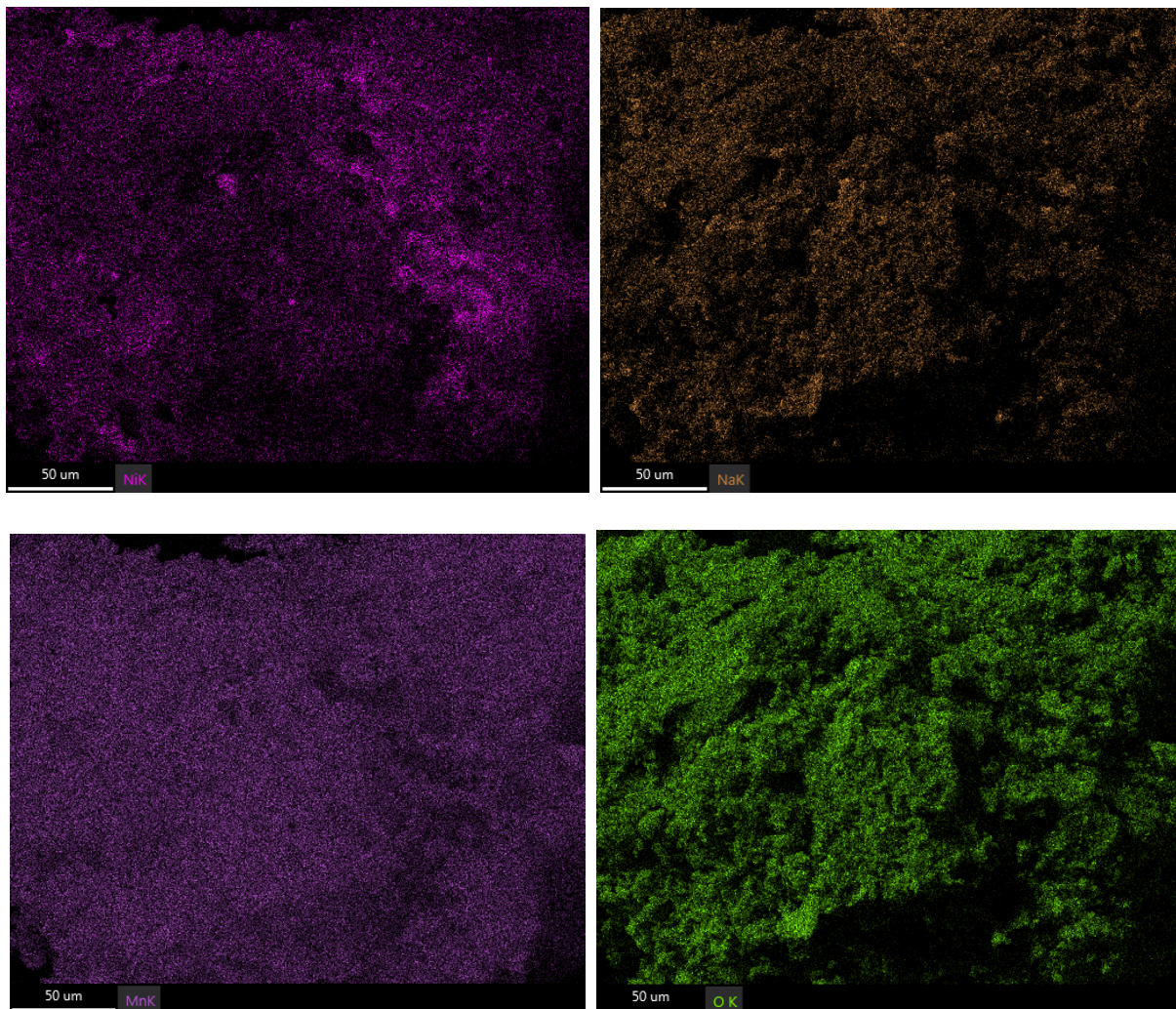
Sul diffrattogramma è riportata la legenda con l'indicazione dei picchi dell'ossido di sodio nickel manganese  $\text{Na}_{0.58}(\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667})\text{O}_{1.95}$  (CARD n°00-070-3726), che ha struttura cristallina simile al  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_d$ . La struttura alterna strati sodio e Mn: lo strato dei metalli di transizione contiene, in coordinazione ottaedrica, Mn, litio e nichel mentre lo strato adiacente contiene solo sodio in coordinazione prismatica trigonale (struttura P2) [11]. Il diffrattogramma presenta però anche qualche picco non identificabile con tale composto, indice che il composto cercato è stato sintetizzato ma non il 100% del materiale analizzato presenta tale struttura cristallina. I picchi spuri in alcuni casi si sovrappongono ai picchi del composto principale, modificando il rapporto tra le intensità dei picchi riconducibili a quest'ultimo. I picchi dei composti non attribuibili alla struttura P2 del composto  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_d$  non sono univocamente attribuibili, potrebbero essere assegnati a diversi composti del tipo ossido di nichel/ossido di litio e nichel.



**Figura 12 - Immagini SEM del materiale catodico  $\text{NaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$   
a) 1000X, b) 5000X, c) 10,000X e d) 20,000X**



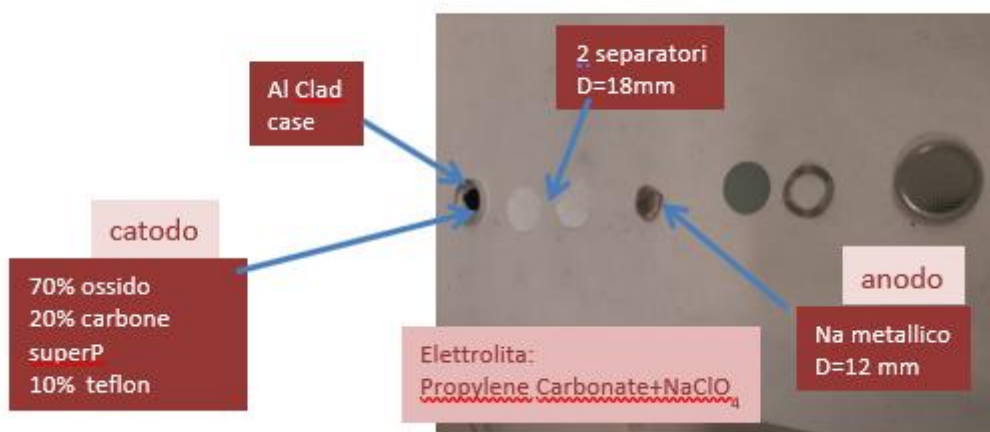
Le immagini SEM del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  sono riportate in figura 12. Sono mostrate le foto ad ingrandimenti sempre maggiori: 1000x Fig. 12a, 5000x Fig. 12b, 10,00kX Fig.12c e 20,00kX Fig. 12d. Le foto mostrano del materiale polveroso con particelle di dimensioni di qualche micron, agglomerate in strutture più grosse. Le analisi EDX (Fig.13) della distribuzione degli elementi Na, Ni e Mn mostrano una dispersione omogenea ed uniforme in tutte le zone del campione analizzate.



**Figura 13 – Immagini e analisi EDX del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$**

## 2.4 Prestazioni elettrochimiche del $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$

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 (WATHMAN) sono stati usati come separatore, come elettrolita è stata usata una soluzione 1M di  $\text{NaClO}_4$  (SIGMA ALDRICH) in propilene carbonato anidro (FLUKA). L'elettrodo negativo è stato realizzato calandrando il sodio metallico su un foglio di rame e punzonando elettrodi di 12mm di diametro.



**Figura 14 - Componenti di una cella prima della crimpatura**

In figura 14 sono mostrati tutti i componenti per assemblare una *coin cell*. La cella di tipo *coin cell* è realizzata sovrapponendo in un *coin case* rivestito di alluminio, di 20mm di diametro e 3.2 mm di spessore, un catodo di 10mm di diametro, 2 separatori di WATHMAN di 18mm di diametro imbevuti di soluzione elettrolitica, un anodo di sodio metallico di 12mm di diametro, lo spaziatore e molletta e successivamente sigillando la cella con un *crimper* idraulico (Fig.14). La tensione  $V_{oc}$  a circuito aperto viene misurata ai capi della cella prima che questa venga inserita nel porta-campioni per essere sottoposta a cicli elettrochimici.

La procedura di ciclaggio è la seguente:

- carica da 2.3V a 4.1V a ad una corrente corrispondente a  $C_{att}/10$ , dove la capacità attesa  $C_{att}$  viene calcolata dal peso di materiale attivo  $p_{mat\ att}$  e dalla capacità specifica teorica  $C_s$  riportata in tab.1, 2 e 3 come:

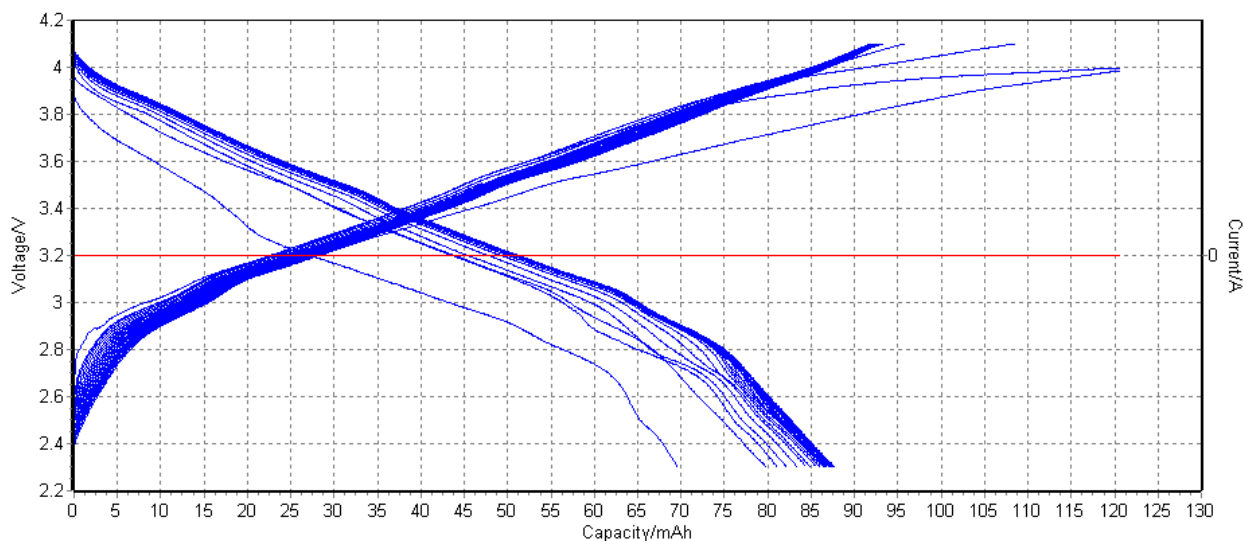
$$C_{att} = C_s * p_{mat\ att}$$

- scarica da 4.1V a 2.3V a  $C_{att}/10$

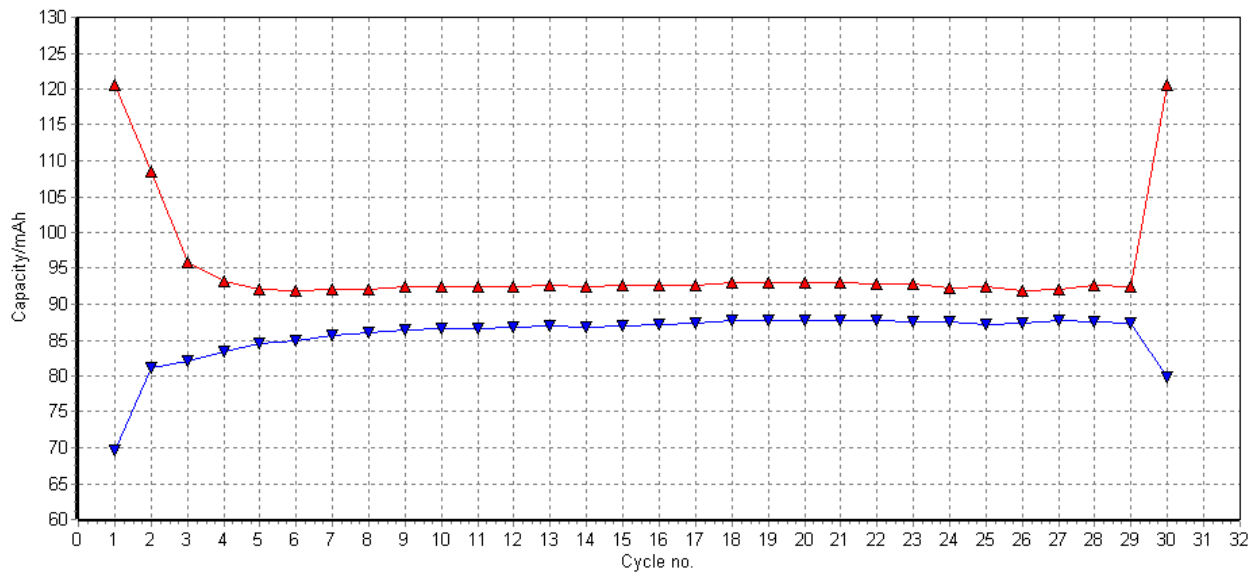
La capacità specifica dei materiali sintetizzati nei due vassoi è risultata di 90 mAh/g e molto vicina al valore della capacità specifica teorica (119 mAh/g). Questo risultato ci permette di ipotizzare che la fase di cottura del materiale anche se effettuata su vassoi differenti porta alla produzione 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.

Di seguito sono riportati il grafico (Fig. 15) dei cicli di scarica e carica di una batteria assemblata con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  e il grafico (Fig. 16) dell'andamento dei valori di capacità specifica per i primi 30 cicli previsti dalla procedura di caratterizzazione elettrochimica.

Si può notare che il profilo elettrochimico di tutte celle è analogo a quanto riportato in letteratura: la curva di tensione risulta pressoché lineare tra 2,8 e 4,1V sia in carica che in scarica, con due leggere variazioni di pendenza a 3,4 e 3,7 V, in carica, a 3,7V e 3,2V in scarica, indicando che l'intercalazione degli ioni sodio procede con un meccanismo di soluzione solida, senza alcuna trasformazione di fase. La capacità specifica di ca. **90 mAh/g** e mostra un andamento costante e stabile.



**Figura 15 – Cicli di carica e scarica della batteria  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$**



**Figura 16 – Andamento della capacità della capacità specifica in carica (blu) e in scarica (rosso) per la batteria con  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$**

### 3 Conclusioni

Per questo terzo anno l'attività ha previsto la produzione in quantità di un kilo del  $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$  utilizzando il processo di *scale-up* della sintesi studiato nell'anno precedente.

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 100g 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.

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 e questo consente l'utilizzo delle stesse attrezzature più volte, semplificando anche il passaggio di scala in termini di costi.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, "Research Development on Sodium-Ion Batteries" *Chem. Rev.* 2014, 114, 11636– 11682.
2. M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson "Sodium-Ion Batteries" *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 947–958
3. D. Kim, S. Kang, M. Slater, S. Rood, J. T. Vaughey, N. Karan, M. Balasubramanian, C. S. Johnson "Enabling Sodium Batteries Using Lithium-Substituted Sodium Layered Transition Metal Oxide Cathodes" *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 333–336
4. C. Paoletti, S. Galli, L. Della Seta, A. Aurora, Pierpaolo Proisini, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali "Metodo di sintesi del  $\text{MeNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  in scala da laboratorio" Report RdS/PTR2020/160
5. C. Paoletti, F.A. Scaramuzzo, S. Galli, M. Pasquali, "Produzione di  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  e sua caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica", Report RdS/PTR2019/100.
6. Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B+C* 1980, 99, 81– 85.
7. Wang, P.-F.; You, Y.; Yin, Y.-X.; Guo, Y.-G. Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Phase Transition, Air Stability, and Performance. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1701912.
8. Sun, J.; Shen, J.; Wang, T. Electrochemical Study of  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67-x}\text{MoxO}_2$  as Cathode Material for Sodium-Ion Battery. *J. Alloys Compd.* 2017, 709, 481–486.
9. Xu, J.; Lee, D. H.; Clement, R. J.; Yu, X.; Leskes, M.; Pell, A. J.; Pintacuda, G.; Yang, X.-Q.; Grey, C. P.; Meng, Y. S. Identifying the Critical Role of Li Substitution in  $\text{P2-Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ) Intercalation Cathode Materials for High-Energy Na-Ion Batteries. *Chem. Mater.* 2014, 26, 1260–1269.
10. Karan, N. K.; Slater, M. D.; Dogan, F.; Kim, D.; Johnson, C. S.; Balasubramanian, M. Operando Structural Characterization of the Lithium-Substituted Layered Sodium-Ion Cathode Material  $\text{P2-Na}_{0.85}\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$  by X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161, A1107–A1115.
11. Lee, D. H.; Xu, J.; Meng, Y. S. An Advanced Cathode for Na-Ion Batteries with High Rate and Excellent Structural Stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 3304–3312
12. N.V. Nghia et al., *Ceramics International* 41 (2015) ,10199