

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
CHIMICA INDUSTRIALE

Tesi di Laurea Magistrale

Sintesi razionale di materiali catodici
per batterie a ioni di litio con
un approccio idrotermale in flusso

Relatore: Prof. Silvia Gross

Co-relatore: Dott. Marco Bersani

Controrelatore: Prof. Ahmed Isse Abdirisak

Laureando: Luca Campagnaro

Matricola n°: 2057802

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

Indice

	Pagina
Lista degli acronimi	1
Capitolo 1	
Introduzione e obiettivi della tesi	3
1.1 Struttura ed elementi di una batteria.....	3
1.2 Materiali catodici “layered”: $Li[Ni_{z-x-y}Mn_xCo_y]O_2$ (NMC).....	5
1.3 Sintesi di $Li[Ni_{z-x-y}Mn_xCo_y]O_2$	8
1.3.1 Co-precipitazione.....	9
1.3.2 Metodo sol-gel.....	10
1.3.3 Metodo idrotermale	10
1.3.4 Sintesi tramite pirolisi spray.....	11
1.3.5 Articolazione della tesi.....	12
Capitolo 2	
Sintesi idrotermale in flusso continuo (CHFS)	13
2.1 Metodo continuo.....	13
2.2 Utilizzo di acqua in fase supercritica: proprietà e caratteristiche.....	14
2.3 Formazione della fase solida: nucleazione e crescita.....	15
2.4 Variabili di processo.....	17
Capitolo 3	
Design of Experiment	19
3.1 Introduzione al metodo: applicazione e vantaggi.....	19
3.2 Analisi delle variabili e del Design.....	21
Capitolo 4	
Parte sperimentale	25
4.1 Reagenti e materiali.....	25
4.2 Impianto per la sintesi idrotermale in flusso continuo (CHFS).....	26

4.3	Sintesi in impianto.....	27
4.3.2	Sintesi con controllo morfologico.....	28
4.3.3	Trattamento post-sintesi.....	28
4.3.4	Calcinazione.....	28
4.4	Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica.....	28
4.4.1	Spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF).....	29
4.4.2	Inductively coupled plasma – Optical emission spectroscopy (ICP-OES)	29
4.4.3	Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM) accoppiata alla spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDX)	29
4.4.4	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	29
4.4.5	Fisisorbimento di azoto.....	30
4.4.6	Diffrazione a raggi X su polveri (PXRD).....	30
4.5	Tecniche di caratterizzazione elettrochimica.....	31
4.5.1	Preparazione delle semicelle.....	31
4.5.2	Prove galvanostatiche.....	32

Capitolo 5

Risultati e discussioni	35
5.1 Sintesi con controllo morfologico.....	35
5.2 Design <i>fractional-factorial</i>	40
5.2.1 Studio dei precursori.....	41
5.2.2 Chimica dei precursori.....	45
5.2.3 Design of Experiment: parametri di risposta.....	47
5.2.4 Valutazione del <i>cation mixing</i> dal pattern di diffrazione.....	49
5.2.5 Studio sulla morfologia.....	54
5.3 Ottimizzazione strutturale di $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$	58
5.4 Sintesi da materie prime recuperate: NMC 111 da <i>black mass</i>	63
5.5 Prestazioni elettrochimiche.....	65

Capitolo 6

Conclusioni	73
--------------------------	----

Lista degli acronimi

BET	Brunauer-Emmet-Teller
BPR	<i>Back pressure regulator</i>
CNT	<i>Classical nucleation theory</i>
CHFS	Sintesi idrotermale in flusso continuo
CSTR	<i>Continuously stirred tank reactor</i>
DoE	<i>Design of Experiment</i>
DMC	Dimetilcarbonato
DOS	Densità degli stati
EC	Etilen carbonato
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FE-SEM	<i>Field-Emission Scanning Electron Microscopy</i>
HS	<i>High spin</i>
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma – Optical emission spectroscopy</i>
LCO	LiCoO_2
LIB	<i>Lithium ion battery</i>
NC	Numero di coordinazione
NMC	$\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y]\text{O}_2$
NMP	N-metil-2-pirrolidone
PVDF	Polivinilidenfluoruro
PXRD	<i>Powder X-ray Diffraction</i>
OVAT	<i>One variable at time</i>
SEI	<i>Solid electrolyte interface</i>
SSA	Area superficiale specifica
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>

XRF

X-ray fluorescence

CAPITOLO 1

Introduzione e obiettivi della tesi

In questo lavoro di tesi è stata svolta un'attività di sintesi e caratterizzazione di alcuni materiali catodici per batterie a ioni di litio. La sintesi è stata effettuata in condizioni idrotermali in flusso continuo a partire sia da materiali vergini sia provenienti da una soluzione di sali metallici ricavati da un processo di recupero su *black mass*¹. Il lavoro di sintesi è stato impostato seguendo un approccio basato sul "Design of Experiment", grazie al quale è stato possibile effettuare uno studio relativo alla dipendenza di alcune caratteristiche del materiale finale rispetto ai parametri di processo più importanti. Il materiale catodico ottenuto è stato sottoposto a test elettrochimici per studiarne le prestazioni.

L'obiettivo primario di questo lavoro di tesi è lo studio di una classe di materiali che può fungere da elettrodo positivo (catodo) nelle batterie a ioni di litio e quello di verificare se il metodo di sintesi impiegato possa portare alla formazione di prodotti con prestazioni competitive rispetto a quelli ottenuti da metodi più tradizionali e consolidati. Vengono indagate diverse composizioni di questo materiale al fine di capire quanto la stechiometria vada ad impattare sulle sue caratteristiche e prestazioni finali. Viene effettuato uno studio sistematico basato sul Design of Experiment che permetterà di capire meglio quali parametri di sintesi hanno la maggior influenza sulla struttura e sulla morfologia del materiale e infine vengono effettuate delle prove elettrochimiche per verificare le prestazioni dei materiali correlandole alle loro caratteristiche.

1.1 Struttura ed elementi di una batteria

Nell'ottica della lotta al cambiamento climatico, l'Europa ha posto degli obiettivi vincolanti a livello legislativo e normativo che hanno l'obiettivo di indirizzare gli Stati membri verso la neutralità climatica (emissioni nette nulle di gas serra entro il 2050). L'insieme di questi obiettivi, che prende il nome di Green Deal, impone una graduale diminuzione delle emissioni nette tramite un cambiamento in molteplici settori tra cui quello dei trasporti: i nuovi veicoli immatricolati dal 2035 non dovranno più utilizzare di combustibili fossili.^{2,3}

In questo contesto diventa di primaria importanza lo sviluppo di sistemi che permettano di accumulare energia per poi essere in grado di trasportarla e utilizzarla: le batterie si sono rivelate una tecnologia estremamente efficace, in grado di alimentare con una sufficiente autonomia oggetti

¹ Con *black mass*, in questo caso, si intende l'insieme delle polveri che compongono l'elettrodo positivo di una batteria a ioni di litio: le polveri sono sottoposte a un processo di lisciviazione per essere riutilizzate.¹

di utilizzo quotidiano come dispositivi elettronici, sistemi di illuminazione, elettrodomestici e anche veicoli;⁴ grazie a questi ultimi c'è stata un'enorme spinta verso la ricerca nell'ambito delle batterie a ioni di litio (LIBs): l'elettrificazione dei veicoli è stata fin da subito identificata come un punto chiave nella prospettiva della lotta al cambiamento climatico.^{5,6}

Le LIBs sono dispositivi elettrochimici che, grazie alla loro compattezza e al loro peso ridotto,⁷ hanno raggiunto un posto di primo piano nel mercato a discapito di altre tipologie di batterie. Come mostrato in Figura 1.1, le celle sono composte da due elettrodi a ciascuno dei quali sono associati un conduttore di corrente (1, 2) interfacciato con il circuito esterno (3), un separatore polimerico (4) e un elettrolita liquido organico contenente ioni di litio. L'elettrodo negativo (5) è composto generalmente da carbone grafittico, mentre l'elettrodo positivo (6), ossia il catodo, nelle configurazioni commerciali è costituito da un ossido di metalli di transizione, come quelli studiati in questa tesi, oppure da fosfati.⁸ In questa configurazione entrambi gli elettrodi sono definiti come "a intercalazione", poiché gli ioni di litio migrano da catodo ad anodo durante il processo di scarica e viceversa durante quello di carica, intercalandosi nelle strutture dei due materiali.

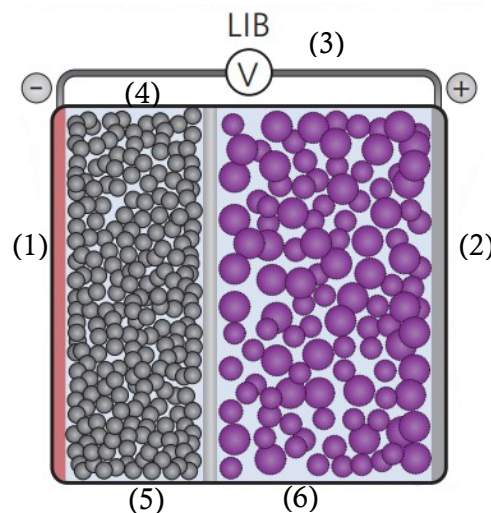


Figura 1.1 Rappresentazione schematica della struttura di una batteria a ioni di litio:⁹ i materiali attivi sono a contatto con l'elettrolita liquido che permette la migrazione degli ioni di litio

L'elettrodo positivo rappresenta una delle componenti più critiche di questi dispositivi in quanto deve coniugare un prezzo di produzione contenuto a buone prestazioni, ossia alta capacità specifica, alto potenziale di lavoro, stabilità termica e meccanica e scambio ionico reversibile. In questo lavoro di tesi viene posta l'attenzione sul materiale che compone l'elettrodo positivo: il capostipite degli ossidi che verranno descritti in seguito è LiCoO_2 (LCO), introdotto da Goodenough^{10,11} e impiegato successivamente nelle batterie commercializzate da Sony.⁷ Con la produzione e l'impiego su larga scala di questa tipologia di dispositivi è emersa una problematica dell'impiego di questi catodi: il prezzo sempre crescente di metalli come il cobalto e la loro contestuale criticità^{12,13} hanno spinto la ricerca a focalizzarsi su materiali catodici alternativi contenenti altri metalli di transizione per abbassare il tenore di cobalto.

1.2 Materiali catodici “layered”: $Li[Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y]O_2$ (NMC)

Il LCO studiato da Goodenough è un ossido di cobalto caratterizzato da una struttura lamellare (layered): come mostrato in Figura 1.2.

Il materiale è formato da strati di ioni O^{2-} alternati a strati di metalli; litio e cobalto, nei rispettivi piani. Essi sono posizionati nelle cavità ottaedriche formate dalla struttura di tipo esagonale compatto (hcp) formata dagli ioni ossigeno.¹¹

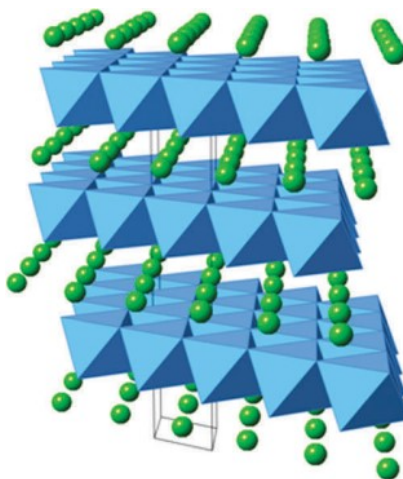


Figura 1.2 Struttura a strati di LCO: gli ioni litio sono rappresentati da sfere verdi, i metalli di transizione sono contenuti negli ottaedri blu i cui vertici sono formati da ioni O^{2-} ¹⁴

Una struttura cristallina ben definita è fondamentale per ottenere delle buone prestazioni dal materiale: la differenza netta di dimensioni tra gli ioni Li^+ e Co^{3+} ^{15,16} fa in modo che ciascuno ione si posizioni, senza scambi, nel rispettivo piano del reticolo.^{11,17} Una struttura lamellare definita promuove inoltre una buona mobilità degli ioni litio all'interno del loro strato: questo è un fattore estremamente importante in quanto il numero di ioni di litio in grado di migrare tra gli elettrodi determina la capacità della cella. Ci sono diverse problematiche connesse a LCO che hanno spinto la ricerca a cercare delle alternative; durante il processo di scarica nel materiale avviene la trasformazione mostrata in Equazione 1.1:



Gli ioni di litio migrano verso l'anodo con una conseguente ossidazione del cobalto da Co^{3+} a Co^{4+} nel comparto catodico per mantenere l'elettroneutralità. Gli elettroni migrano verso l'elettrodo negativo tramite il circuito esterno. Nella prima fase di de-litiazione del catodo, e conseguente ossidazione del materiale, la densità degli stati (DOS) dell'elettrodo positivo viene impoverita di elettroni partendo da quelli ad energia più alta che, come mostrato in Figura 1.3, sono relativi al cobalto. Per elevati livelli di delitiazione, ossia per $x > 0.5$ (Equazione 1.1), la sovrapposizione della banda $Co^{4+/3+}:t_{2g}$ del cobalto con la $O^{2-}:2p$ dell'ossigeno causa un impoverimento di elettroni

non solo della banda del metallo di transizione, ma anche di quella relativa all'ossigeno, provocandone l'ossidazione con conseguente rilascio di O_2 dal materiale e degradazione della struttura.^{11,18,19}

Da un punto di vista economico e sociale sono emerse diverse problematiche riguardo al ciclo di produzione del cobalto: in primis la tossicità dei suoi composti verso uomini ed animali che ha portato alla sua classificazione come cancerogeno,²⁰ ed inoltre la maggior parte dei minerali viene estratto esclusivamente nella Repubblica Democratica del Congo¹² ed è per questo stato inserito nella lista europea dei Critical Raw Materials.^{13,21}

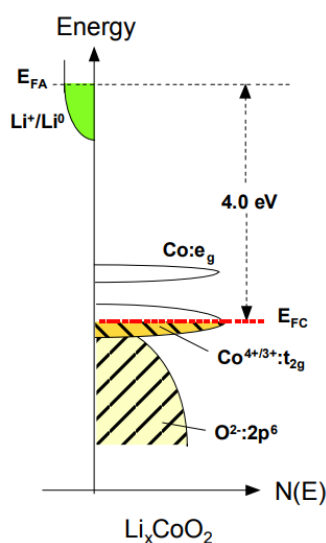


Figura 1.3 Diagramma dell'energia in funzione della densità degli stati della coppia $Co^{3+/4+}$ in $LiCoO_2$, in cui vengono mostrati i livelli di fermi dell'anodo E_{FA} e del catodo E_{FC}

Per cercare di risolvere almeno in parte queste problematiche è stata sviluppata una classe di materiali con struttura lamellare partendo da LCO in cui parte del cobalto viene sostituito con nichel e manganese: la formula generale di questi composti è $Li[Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y]O_2$, identificati con la sigla NMC. In questo materiale il nichel è presente come Ni^{2+} , il manganese come Mn^{4+} , mentre il cobalto come Co^{3+} ;¹¹ nel caso si utilizzi un alto tenore di nichel ($x + y < 0.66$), questo assume sia lo stato di ossidazione +2 sia il +3 per mantenere l'elettroneutralità.

Gli NMC presentano svariati vantaggi rispetto all'utilizzo del solo cobalto: il minore tenore di cobalto e l'introduzione di metalli come nichel e manganese permettono una netta diminuzione del costo di questi catodi grazie alla maggiore reperibilità di questi ultimi due metalli.^{12,14} Dal punto di vista della stabilità del materiale, la presenza di manganese permette di ottenere un materiale strutturalmente più resistente anche se questo elemento non è elettrochimicamente attivo; il nichel, oltre a contribuire all'abbassamento dei costi del catodo, aumenta le potenzialità delle prestazioni dell'elettrodo positivo: un alto tenore permette di ottenere catodi che garantiscono un'alta energia specifica (intorno ai 160 mAh g^{-1} per $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$, NMC111, contro i 180 mAh g^{-1} teorici

di LCO²²), anche se la sua presenza può diventare un elemento destabilizzante da un punto di vista strutturale per alti contenuti ($x + y < 0.33$).^{23,24} Considerando il funzionamento di questo materiale catodico in Figura 1.4 viene mostrata la variazione della DOS in fase di scarica: gli stati a più alta energia, coinvolti nello scambio elettronico a bassi potenziali, sono relativi alla banda $Ni^{2+/3+}:e_g$ e $Ni^{3+/4+}:e_g$ del nichel e, solo in seguito alla completa ossidazione del nichel, viene coinvolta la banda relativa al cobalto, dove quindi solo metà degli elettroni viene estratta senza sovrapposizione con la banda relativa all'ossigeno, come si può vedere in Figura 1.4.¹⁸ Questa enorme differenza nel comportamento di NMC rispetto a LCO rende conto del fatto che il materiale sia più stabile e non soffra della perdita di ossigeno nel momento in cui si applicano potenziali alti. Il catodo non è l'unico fattore da considerare per scegliere la finestra di voltaggio di lavoro: l'elettrolita organico può essere degradato a potenziali in cui il catodo potrebbe essere attivo come nel caso dei materiali catodici ad alto voltaggio (>4.6 V): nel caso di NMC questo fattore non rappresenta una limitazione in quanto solitamente la finestra di potenziale utilizzata è tra 2.5 e 4.4 V.^{11,18,22}

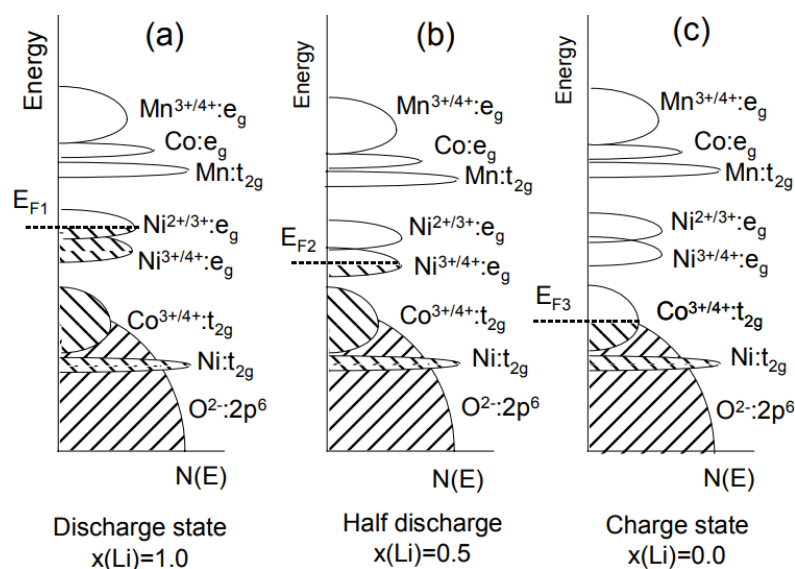


Figura 1.4 Diagramma dell'energia in funzione della densità degli stati delle coppie $Ni^{3+/4+}$ e $Co^{3+/4+}$ durante tre momenti della scarica rappresentati dalla concentrazione di Li^+ in $Li_x[Ni_yCo_yMn_{1-2y}]O_2$

Come già menzionato la presenza del nichel determina problematiche anche dal punto di vista strutturale: gli ioni Li^+ e Ni^{2+} , quest'ultimo presente con un numero di coordinazione pari a sei, hanno raggi ionici simili, rispettivamente di 0.76 Å e di 0.69 Å.¹⁵ Le dimensioni simili causano lo scambio di ioni tra i vari strati (in letteratura "disordine strutturale"), ossia una percentuale di ioni Ni^{2+} occupa le posizioni di Li^+ nello strato del metallo alcalino e viceversa.^{22,25,26} Questa condizione porta a svariati problemi dal punto di vista delle prestazioni, in quanto la diffusione del litio lungo il piano viene impedita dalla presenza degli ioni del metallo di transizione.²⁷ Il disordine strutturale dipende dalle condizioni sperimentali in cui viene sintetizzato il materiale, ed è di particolare rilievo quando vengono impiegati tenori di nichel molto alti (>0.6 molare). Il trend che sta seguendo la ricerca è quello di aumentare la percentuale di nichel in NMC per diminuire quello di cobalto:

questo permetterebbe di aumentare la capacità delle celle (la coppia redox $\text{Ni}^{2+/4+}$ scambia due elettroni mentre la coppia redox $\text{Co}^{3+/4+}$ solo uno), ma allo stesso tempo è riportato in letteratura come dispositivi ad altissimo tenore di nichel ($x + y < 0.10$), ancora in fase di sviluppo, abbiano un ciclo di vita più breve, una minore resistenza termica e una reattività maggiore con l'elettrolita.^{24,28}

L'elettrolita liquido utilizzato nelle celle non è inerte durante i cicli di carica e scarica: considerato singolarmente ha una sua finestra di potenziale entro la quale non subisce trasformazioni; se si considera una cella in funzione bisogna tenere conto di molti altri fattori come le trasformazioni che avvengono sulla superficie degli elettrodi. La stabilità dell'interfaccia tra materiale attivo ed elettrolita a diversi potenziali è stato oggetto di numerosi studi. In particolare, fin dal 1979 è noto che sulla superficie dell'anodo si forma una interfase solida (SEI) costituita da sottoprodotti di reazioni tra le due componenti che è fondamentale per la stabilità elettrochimica della cella. In particolare, la SEI è un conduttore ionico ma non elettronico, permettendo il passaggio degli ioni litio ma non ulteriori reazioni dopo la sua formazione.^{25,29} Una situazione analoga si ha all'interfaccia tra catodo ed elettrolita, ma i prodotti di decomposizione sono meno studiati.³⁰ La formazione del SEI è una reazione che forma un film sugli elettrodi, motivo per cui è importante controllarne la morfologia: una bassa area superficiale specifica garantisce una minore formazione di SEI ma diminuisce anche la capacità di migrazione del litio, mentre un'area superficiale specifica troppo elevata causa la formazione di un'interfaccia più complessa che sequestra parte dell'elettrolita e diminuisce la capacità della cella.

In questo lavoro viene presentato uno studio su tre tipi di NMC: $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}]\text{O}_2$, NMC 111, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, NMC 532 e $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, NMC 622.

1.3 Sintesi di $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y]\text{O}_2$

La produzione di NMC è basata su diverse tecniche di sintesi, come mostrato in Figura 1.5: le strategie sintetiche più utilizzate a livello industriale sono di tipo discontinuo. Nel seguente capitolo viene effettuato un confronto tra metodi discontinui e continui evidenziando vantaggi e svantaggi di ognuno.

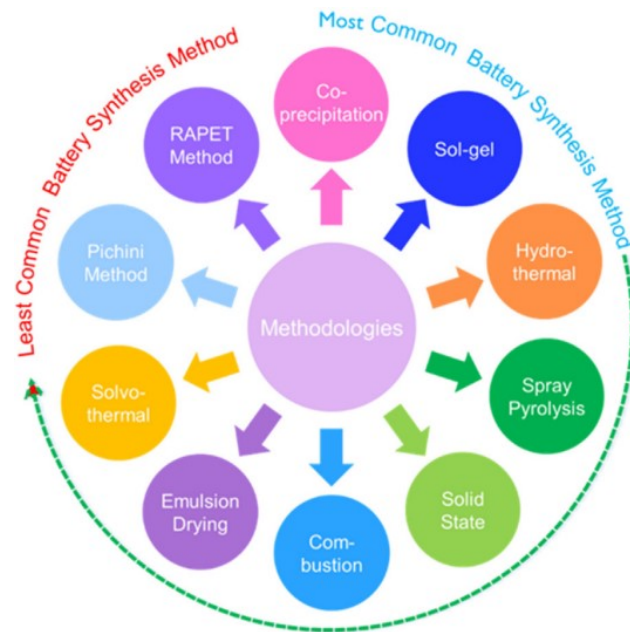


Figura 1.5 Schema con i metodi dai più comuni ai meno comuni utilizzati per la produzione di NMC e riportati in letteratura²³

1.3.1 Co-precipitazione

La co-precipitazione è un metodo di sintesi in cui vengono miscelati sali metallici che vengono fatti precipitare in condizioni controllate di temperatura e pH.

Vista l'efficacia e la semplice scalabilità di questo processo, la co-precipitazione è uno dei metodi di sintesi più utilizzati per ottenere materiali catodici per batterie a ioni di litio. Le sintesi sono generalmente divise in due fasi: la prima è la produzione del precursore che viene raccolto come precipitato dal reattore; per la reazione viene utilizzato un serbatoio che tiene sempre in agitazione la soluzione grazie a delle pale in rotazione (*continuously stirred tank reactor*, CSTR); nella seconda fase il solido, dopo l'essiccazione, viene sottoposto ad un trattamento termico.^{27,31,32}

La fase di co-precipitazione è il punto cardine del processo e può essere influenzata da molti parametri che devono essere ottimizzati: si possono far precipitare molte specie chimiche a seconda delle disponibilità, per esempio idrossidi, ossalati e carbonati; a seconda del precursore che si vuole ottenere vanno definiti parametri come I) il pH di lavoro affinché si formi la fase solida, II) agenti chelanti utili per il controllo della morfologia, III) il tempo di reazione che permette sia un controllo sulle dimensioni delle particelle solide sia sulla regolarità della morfologia, IV) la temperatura del processo che promuove la formazione di fasi più pure di precursore e V) l'atmosfera di reazione che può compromettere la qualità materiale precipitato, per esempio a seguito di reazioni di

ossidazione che possono portare alla formazione di fasi indesiderate che talvolta incorporano anioni presenti nell'ambiente di reazione.^{23,31}

1.3.2 Metodo sol-gel

Il metodo sol-gel consiste in una reazione, condotta in acqua o in solvente organico, che coinvolge dei precursori, sostanze organiche o inorganiche, che reagiscono con il solvente anche con l'ausilio di agenti chelanti e catalizzatori; avvengono reazioni di idrolisi e condensazione che portano alla formazione di una struttura tridimensionale simile a un polimero.³³

Questo metodo, usato in ambiti di ricerca e non industriali, consente un buon controllo del materiale dal punto di vista della stechiometria, della morfologia e della cristallinità.

La sintesi sol-gel di un materiale ceramico, svolta in ambiente acquoso, parte con la preparazione della soluzione di precursori dei metalli di transizione a cui viene aggiunta una soluzione di precursore di litio e di agente chelante. Mantenendo il pH e temperatura di reazione controllati si forma il gel che in seguito sarà asciugato e sottoposto a calcinazione come mostrato in Figura 1.6 per la produzione di materiali ceramici.^{34,35}

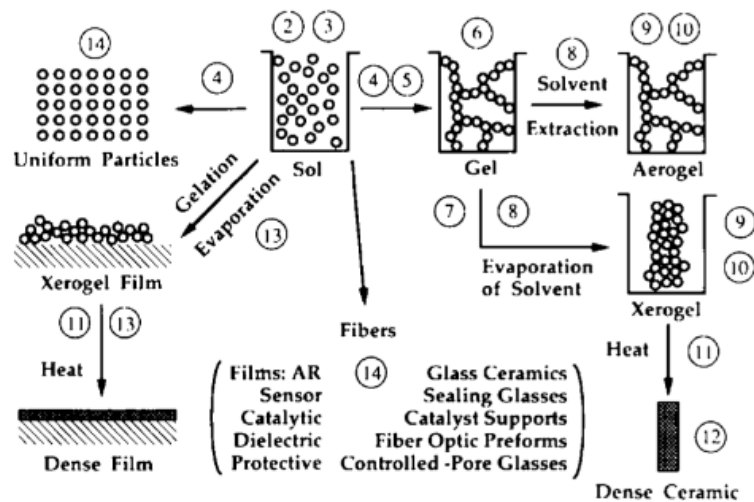


Figura 1.6: Panoramica dei possibili percorsi sintetici permessi dall'utilizzo del processo sol-gel. Immagine riprodotta dalla referenza³³

1.3.3 Metodo idrotermale

La sintesi idrotermale è definita come una reazione chimica che avviene in un reattore sigillato in acqua ad una temperatura maggiore di quella di ebollizione.

La sintesi idrotermale discontinua è un metodo che, grazie alle particolari condizioni raggiunte dall'acqua nel reattore (Figura 1.7), permette di ottenere materiali con alti livelli di cristallinità e morfologie omogenee:³⁶ queste due caratteristiche contribuiscono notevolmente al miglioramento delle prestazioni elettrochimiche del materiale sintetizzato.

La sintesi è divisa in diversi momenti: inizialmente si effettua uno step in cui i sali metallici in ambiente basico, che può includere anche agenti chelanti, vengono miscelati per poi venire trasferiti in un reattore idrotermale o in un'autoclave dove viene impostata una temperatura tra i 100 e i 200 °C con il contestuale aumento di pressione che può essere autogena (reattore) o esogena (autoclave). Il prodotto solido viene essiccato e segue il trattamento termico in muffola.^{23,37}

È possibile che in una sintesi idrotermale durante lo step in autoclave l'acqua raggiunga la fase supercritica: le caratteristiche dei solventi in questa fase cambiano drasticamente (Figura 1.7), in particolare i vantaggi e gli svantaggi dell'utilizzo di acqua in condizioni supercritiche saranno argomento del prossimo capitolo.

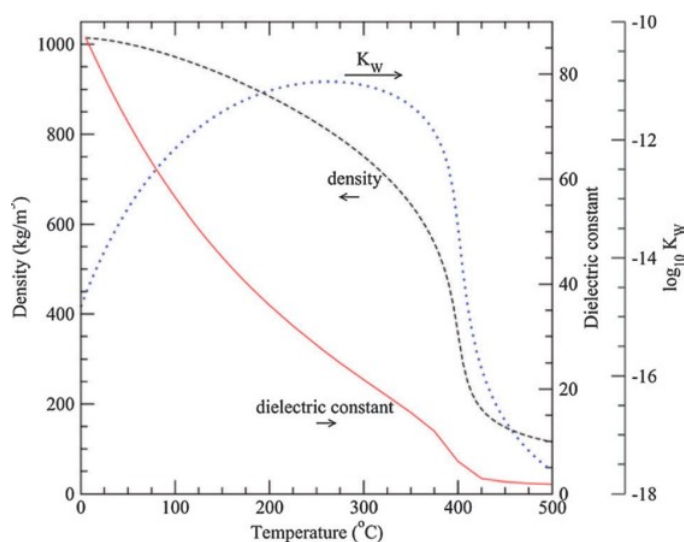


Figura 1.7: Andamento della densità, costante dielettrica e costante di autoprotolisi K_w dell'acqua in funzione della temperatura a 30 MPa. Riprodotta dalla referenza³⁸

1.3.4 Sintesi tramite pirolisi spray

La pirolisi spray è un metodo di produzione continua con grandi potenzialità in termini di quantità di materiale prodotto e in quanto tale è particolarmente adatta ad applicazioni industriali.³⁹

Questo approccio di sintesi inizia con la preparazione della soluzione acquosa di sali metallici che viene poi immessa in un sistema di nebulizzazione: l'aerosol formato viene trasportato da un gas di trasporto all'interno di una fornace in cui avvengono l'evaporazione del solvente, la formazione della fase solida ed eventuali reazioni di ossidoriduzione.^{23,40}

I sali metallici impiegati nel processo possono essere di svariate tipologie, fattore che dipende dalle esigenze economiche del produttore; alcuni tra i fattori che influenzano maggiormente il processo sono la tecnica di nebulizzazione della soluzione (che può essere di diverse tipologie ad esempio utilizzando il flusso di un gas o tramite l'elettrospray),⁴¹ la temperatura delle pareti della fornace, la concentrazione della soluzione di partenza, che influisce sulle dimensioni delle particelle⁴² e infine la velocità di flusso del gas di trasporto che influisce direttamente sul tempo di residenza dell'aerosol.

Nel capitolo successivo verrà descritto il metodo di sintesi utilizzato in questo lavoro di tesi, che combina i vantaggi del metodo idrotermale a quelle dei metodi in continuo, garantendo la scalabilità del processo, brevi tempi di reazione e quantità di prodotto maggiori rispetto a metodi discontinui.

1.3.5 Articolazione della tesi

Questa tesi è suddivisa in sei capitoli, il primo dei quali è l'introduzione: vengono introdotte le batterie a ioni di litio e vengono esposti gli obiettivi della tesi, in particolare lo studio di $Li[Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y]O_2$ ossia il materiale catodico considerato in questa ricerca; viene effettuata anche una panoramica sui più rilevanti metodi di sintesi del materiale a livello sia di ricerca che industriale. Nel secondo capitolo viene descritto il metodo di sintesi utilizzato in questa tesi, ossia il metodo idrotermale in flusso continuo (CHFS): vengono inizialmente esposti i vantaggi e gli svantaggi dell'utilizzo di un metodo continuo per poi descrivere le caratteristiche dell'acqua al raggiungimento del punto critico, il processo di formazione della fase solida e le variabili più importanti nella CHFS. Nel terzo capitolo viene descritto il Design of Experiment, ossia il metodo grazie al quale, in questa tesi, vengono studiate le correlazioni tra le variazioni sistematiche delle condizioni di sintesi e le caratteristiche del materiale finale. Nel quarto capitolo vengono descritti i materiali e gli strumenti utilizzati, vengono descritte le modalità e le condizioni delle sintesi e le tecniche di caratterizzazione chimico-fisiche ed elettrochimiche impiegate sul materiale. Nel quinto capitolo vengono esposti e discussi i risultati, ponendo inizialmente l'attenzione sulle correlazioni tra parametri di processo e caratteristiche strutturali e morfologiche dei materiali sintetizzati e, in un secondo momento, correlando le informazioni sulla struttura e la morfologia a quelle sulle prestazioni elettrochimiche. Il sesto ed ultimo capitolo riporta le conclusioni tratte al termine di questo lavoro con uno sguardo anche ai possibili sviluppi futuri.

CAPITOLO 2

Sintesi idrotermale in flusso continuo (CHFS)

La sintesi idrotermale in flusso continuo è una tipologia di processo che impiega come reagente acqua in condizioni idrotermali, ossia generalmente oltre il punto di ebollizione e a pressioni maggiori di 1 atm; in particolare, quando supera il punto critico, l'acqua si comporta come un fluido supercritico, le cui proprietà verranno descritte in seguito. Il setup tipico per effettuare una sintesi idrotermale in flusso continuo è composto da un impianto alimentato da diverse pompe, di cui una è preposta all'immissione di un flusso d'acqua a temperatura ambiente: grazie ad un sistema che applica pressione nel reattore e ad uno di riscaldamento, il solvente può essere portato in condizioni supercritiche prima di incontrare i flussi a temperatura ambiente degli altri reagenti (Paragrafo 4.2). Nel punto di mescolamento delle diverse alimentazioni possono avvenire molteplici tipologie di reazioni come precipitazioni, ossidoriduzioni e idrolisi, con la possibilità di formare molti composti come idrossidi, ossidi, osso-idrossidi, fosfati e altre specie.^{43,44}

2.1 Metodo continuo

La CHFS è un metodo in flusso continuo e di conseguenza non sono necessarie operazioni manuali sul setup tra diverse sintesi come nel caso dei metodi discontinui, ed il processo prosegue fino al momento in cui si esaurisce l'alimentazione; d'altra parte, se le materie prime sono poco disponibili o sono reperibili solo in definiti periodi, una produzione continua risulta inadeguata poiché non è garantito un approvvigionamento di reagenti per consentire la continuità del processo.⁴⁵ Uno dei vantaggi dell'utilizzo di un metodo idrotermale continuo è la scalabilità del processo grazie al fatto che, in un reattore continuo, è possibile raggiungere alti volumi di prodotto con modifiche strutturali modeste, mentre in un processo discontinuo il reattore deve avere una struttura più grande per elaborare volumi maggiori e allo stesso tempo deve essere progettato per sopportare maggiori sollecitazioni.⁴³ Un altro fattore da considerare è il tempo di un ciclo produttivo: nel capitolo precedente è stata descritta la sintesi idrotermale discontinua costituita da un'iniziale miscelazione dei reagenti e successivamente un trattamento in autoclave; con il reattore continuo utilizzato durante questo lavoro di tesi i due passaggi durano meno di dieci secondi ciascuno senza interruzioni.⁴⁶ Il fatto che il processo non venga mai fermato permette all'impianto di mantenere delle condizioni operative stabili e che non subiscono variazioni: questo fattore va a beneficio della ripetibilità, consentendo di ottenere grandi quantità di uno stesso materiale e diminuendo la possibilità di eventuali errori durante la produzione a causa della variazione dell'ambiente dove si svolge la reazione.

2.2 Utilizzo di acqua in fase supercritica: proprietà e caratteristiche

Una sostanza viene definita in fase supercritica se presente al di sopra della propria temperatura e pressione critiche: la temperatura critica è la massima in cui un gas può essere convertito in liquido con il solo aumento di pressione, mentre la pressione critica è la minima a cui è possibile condensare una sostanza al punto critico.⁴⁷ I fluidi supercritici sono costituiti da un'unica fase con caratteristiche intermedie tra liquidi e gas, come ad esempio un volume molare maggiore rispetto a quello della fase liquida (per l'acqua passa da $0.018 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a $0.056 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$),⁴⁸ una densità molto inferiore rispetto alle condizioni standard (*vide infra*) e variazioni anche delle proprietà elettriche del mezzo e delle interazioni intermolecolari. Nella sintesi idrotermale in flusso continuo il solvente impiegato è l'acqua che presenta una temperatura critica di 646 K (374 °C) e una pressione critica di 22.1 MPa (220 bar)⁴⁸ (Figura 2.1).

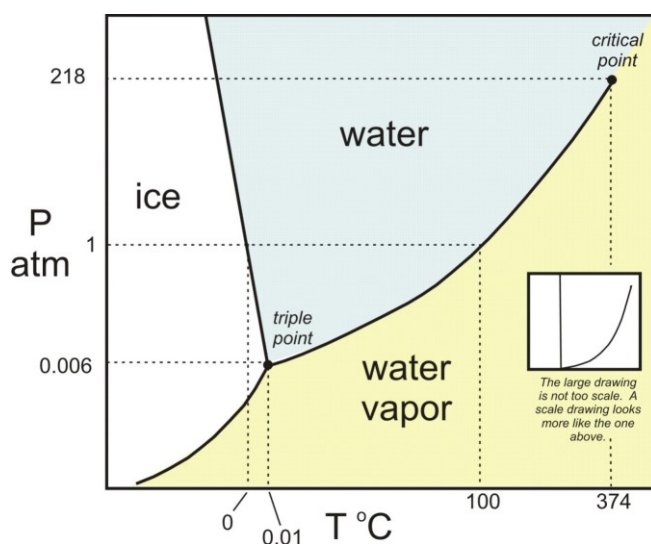


Figura 2.1: Diagramma di fase dell'acqua.

Le caratteristiche dell'acqua al suo punto critico cambiano drasticamente portando a una variazione della reattività durante le sintesi. Ad esempio, da un punto di vista macroscopico, la densità si riduce da 1000 kg m^{-3} a temperatura ambiente fino a 322 kg m^{-3} al punto critico. Da un punto di vista microscopico l'aumento della temperatura e della pressione porta a una progressiva rottura della rete di legami a idrogeno causata anche dal fatto che avviene un cambiamento del comportamento caratteristico di una molecola polare come l'acqua: la costante dielettrica relativa, come mostrato in Figura 2.2, subisce una netta diminuzione da un valore di 78 in condizioni standard fino ad arrivare a circa 5 assumendo un comportamento simile a quello di un solvente apolare.⁴⁹

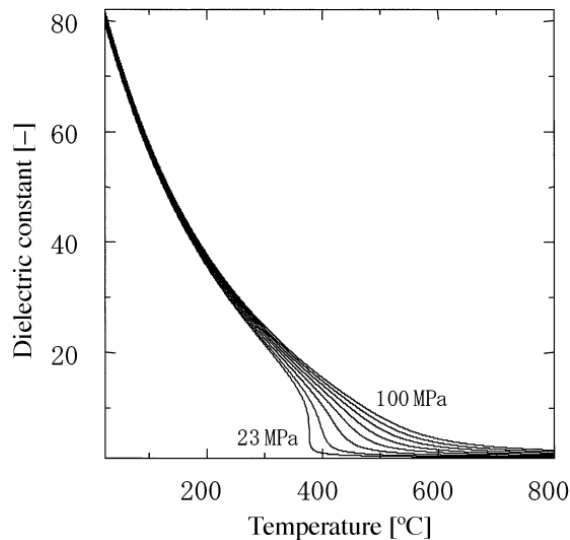


Figura 2.2: Andamento della costante dielettrica dell'acqua in funzione della temperatura a diversi valori di pressione; immagine riprodotta e adattata dalla referenza ⁵⁰

L'abbassamento della costante dielettrica provoca un cambiamento dell'interazione tra molecole d'acqua e ioni: gli elettroliti subiscono una forte diminuzione della loro solubilità⁵¹ con un conseguente aumento della sovrassaturazione (definita nel Paragrafo 2.3) e con conseguenti reazioni più rapide di precipitazione. Il raggiungimento delle condizioni supercritiche modifica anche l'equilibrio di dissociazione dell'acqua mostrato nell'Equazione 2.1:



$$K_W = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{Equazione 2.2}$$

In condizioni standard la costante di autoprotolisi K_W , riportata in Equazione 2.2, risulta essere di $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$, a cui corrisponde una concentrazione molare di $[H_3O^+]$ di $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Al punto critico, K_W aumenta il suo valore a $10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ variando la molarità sia di protoni che di ioni idrossido da $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $3.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.⁴³ l'incremento di oltre un ordine di grandezza rende l'ambiente supercritico più idrolizzante, promuovendo in questo modo la formazione di idrossidi, ossi-idrossidi e ossidi.⁴³

2.3 Formazione della fase solida: nucleazione e crescita

La formazione e la crescita del precipitato a seguito della miscelazione tra la soluzione di sali metallici e acqua supercritica sono generalmente in accordo con la Teoria Classica della Nucleazione (CNT) che prevede un meccanismo a due stadi, ossia l'iniziale formazione di nuclei e la successiva fase di crescita.^{52,53}

La nucleazione è un fenomeno spontaneo indotto dalla sovrassaturazione, condizione per cui la costante di solubilità di un dato elettrolita è minore del prodotto delle attività dei suoi ioni in

soluzione.⁵⁴ In un sistema sovrassaturo le variazioni casuali e stocastiche di densità portano alla formazione dei primi nuclei instabili da un punto di vista termodinamico: come mostrato in Figura 2.3, l'energia libera associata alla formazione di un'interfaccia solido-liquido è positiva, di conseguenza i nuovi nuclei tendono a dissolversi nel sistema per diminuire la superficie formata tra le due fasi; nel momento in cui i nuclei raggiungono una grandezza minima (raggio critico) l'energia associata alla formazione di un'interfaccia viene bilanciata dall'energia associata al volume del nucleo in crescita (energia *bulk*) e il suo contributo diventa il maggioritario quando il raggio diventa maggiore di quello critico.⁵⁵

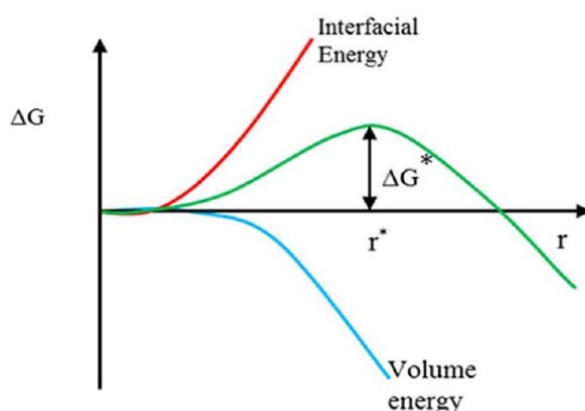


Figura 2.3: Dipendenza dell'energia libera dal raggio del nucleo in accordo con la CNT, immagine riprodotta dalla referenza⁵⁴

Quando si entra nelle condizioni di sovrassaturazione di un dato elettrolita, il sistema instabile tende a tornare al di sotto del limite di solubilità: il consumo degli ioni in soluzione parte con il processo di nucleazione e prosegue con quello di accrescimento dei nuclei. La nucleazione è particolarmente sensibile a variazioni delle condizioni del sistema poiché il valore del raggio critico ne è fortemente dipendente. Risulta necessario rendere omogeneo il sistema di reazione dal punto di vista della temperatura, pressione e concentrazione per permettere l'esistenza di un unico stadio di nucleazione. In particolare, la formazione di nuclei avviene esclusivamente al di sopra della concentrazione critica di nucleazione come mostrato in Figura 2.4.⁵⁶ La disomogeneità delle condizioni del sistema può essere tra i responsabili di un'eventuale distribuzione disomogenea nelle dimensioni del prodotto solido e nel Capitolo 4 viene descritto come il metodo di mescolamento dei reagenti garantisca l'omogeneità dell'ambiente di reazione e controlli il processo di formazione della fase solida.

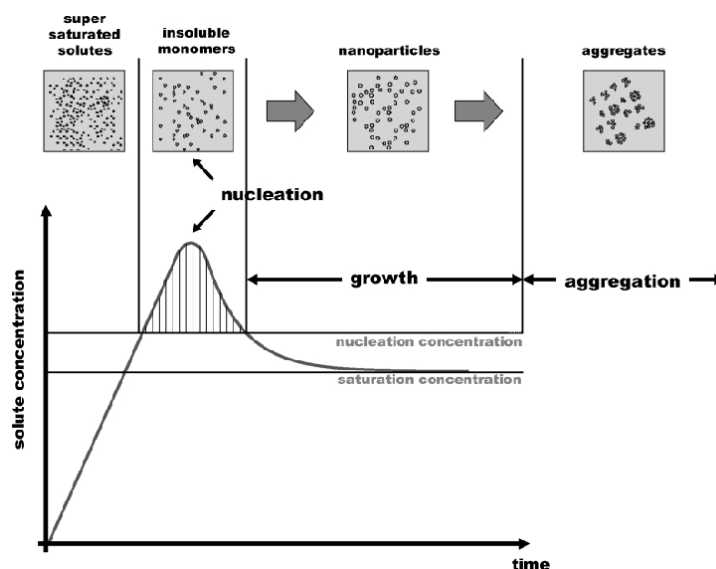


Figura 2.4 Rappresentazione dei processi di nucleazione e crescita nella preparazione di particelle monodisperse; grafico riprodotto e adattato dalla referenza ⁵⁷

L'impiego di acqua in fase supercritica rende particolarmente efficace la precipitazione dei sali metallici: nel punto di mescolamento avviene un improvviso abbassamento della solubilità, causato dal comportamento dell'acqua supercritica tipico di un solvente apolare, e la formazione di nuclei è molto favorita a causa dell'alto valore che assume il rapporto di sovrasaturazione; come riportato in letteratura, in processi idrotermali, in particolare con l'utilizzo di acqua in fase supercritica, il processo di nucleazione è più veloce di quello di crescita, permettendo l'esistenza di un unico passaggio di formazione di nuclei e un limitato processo di crescita: il prodotto finale è costituito da molte particelle dalle dimensioni limitate (dato lo scarso accrescimento) e monodisperse.^{58,59}

2.4 Variabili di processo

Il metodo idrotermale in flusso continuo è una tecnica di sintesi molto versatile poiché, nonostante il numero elevato di parametri, è possibile variare in modo indipendente ciascun parametro di processo.

La prima variabile è costituita I) dalla struttura dell'impianto: l'immissione dei reagenti può essere effettuata in ogni posizione con degli appositi punti di mescolamento; la lunghezza delle sezioni può essere modulata per permettere, ad esempio, un tempo di contatto maggiore (*residence time*) o minore tra reagenti, fattore che influisce sulla morfologia di un eventuale prodotto solido, oppure un maggior tempo di riscaldamento o raffreddamento della soluzione. II) La temperatura stessa di ciascun flusso può essere regolata in modo tale da favorire le migliori condizioni di reazione. La pressione viene applicata su tutto l'impianto ed il valore è controllato tramite un regolatore che viene descritto nel Capitolo 4. III) La velocità di flusso e la concentrazione dei reagenti sono

determinanti sulla quantità di prodotto in uscita, in particolare la velocità è regolabile in base alla pompa che si utilizza per immettere i flussi; questi due fattori influiscono anche sulla morfologia di particelle solide che possono formarsi: infatti, ad alti valori di velocità di flusso e di concentrazione, nel processo di formazione del precipitato è favorita maggiormente la nucleazione rispetto alla crescita, con la conseguente diminuzione delle dimensioni medie delle particelle.⁶⁰ Ad alte velocità di flusso è anche importante IV) la geometria del punto di mescolamento che influisce sulla formazione della fase solida; a velocità di flusso basse, al contrario, a prescindere dalla geometria sono favoriti fenomeni di ridissoluzione e nucleazione.⁶⁰ V) Il tempo di residenza è un altro fattore da tenere in considerazione perché il suo valore è in grado di cambiare le caratteristiche del prodotto finale: un basso tempo di residenza, che può essere ottenuto con alte velocità di flusso o lunghezze ridotte delle tubazioni, può limitare il decorso di una reazione da un punto di vista temporale; al contrario, come riportato in precedenza, un elevato tempo di residenza permette che vengano raggiunti degli equilibri chimici in quanto si concede un intervallo di tempo maggiore al decorso della reazione.

CAPITOLO 3

Design of Experiment

Il Design of Experiment (DoE) è un metodo statistico di tipo attivo in quanto si osserva la risposta di un dato processo in seguito a cambiamenti sistematici delle condizioni di lavoro; si effettua un'analisi a più variabili in grado di evidenziare correlazioni tra condizioni sperimentali e caratteristiche del prodotto difficilmente evidenziabili senza l'analisi statistica. È uno strumento molto versatile ed ampiamente utilizzato in ambito industriale per l'ottimizzazione di processi con l'obiettivo per esempio di massimizzare alcune caratteristiche dei prodotti o minimizzare i costi di produzione; in altre situazioni può essere impiegato per prevedere l'esito di un esperimento in base a dati precedentemente raccolti. In ambito chimico è un valido strumento per pianificare in modo razionale un programma di reazioni con l'obiettivo di monitorare la dipendenza di una caratteristica quantificabile del prodotto rispetto ai parametri del processo, chiamati fattori.^{61,62}

3.1 Introduzione al metodo: applicazioni e vantaggi

La conoscenza del processo considerato è uno dei fattori determinanti per impostare il Design of Experiment, in quanto è necessario identificare i fattori che lo caratterizzano: questi parametri di processo devono essere controllabili. A ciascun fattore vengono assegnati due o più livelli, che sono valori numerici o caratteristiche associate a quel parametro.⁶³ In base alle scelte del numero di fattori e numero di livelli, viene impostato il programma di esperimenti da eseguire: lo scopo è studiare la dipendenza statistica di un parametro di responso, una grandezza misurabile propria del prodotto, rispetto ai fattori scelti. Come mostrato in Figura 3.1 lo studio del processo, la parte sperimentale e l'analisi delle risposte sono le tre fasi di uno studio condotto tramite il Design of Experiment.

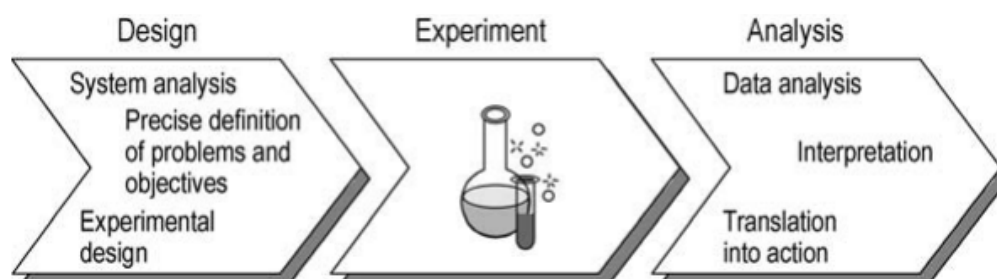


Figura 3.1: Le tre fasi che caratterizzano la struttura di un progetto basato sul DoE. Immagine riprodotta dalla referenza⁶¹

La ricerca tradizionale è basata sulla variazione singola di ciascun parametro (*One variable at time*, approccio OVAT) per seguire i suoi effetti sulle caratteristiche del materiale, mentre uno dei vantaggi del Design of Experiment è la variazione anche di più fattori in maniera simultanea, in modo tale da ricavare la dipendenza del responso anche da combinazioni di parametri di processo e a non tralasciare interrelazione e interdipendenze fra i parametri.

Un approccio basato sul DoE risulta vantaggioso anche perché può permettere la riduzione del numero di esperimenti. Esistono diverse impostazioni per programmare uno studio su un processo: il design *full-factorial* imposta le esperienze permettendo a tutti i livelli di ciascun fattore di essere combinati; un approccio di questa tipologia, analogamente ad uno di tipo OVAT, è svantaggioso nel caso in cui ci siano molti fattori, in quanto il numero di esperimenti in entrambi i casi aumenta esponenzialmente: in particolare, se tutti i fattori hanno lo stesso numero di livelli segue l'andamento A^b in cui "A" è il numero di livelli, mentre "b" quello dei fattori. In questi casi è possibile utilizzare il design *fractional-factorial*, che riduce i test necessari diminuendo il numero di combinazioni tra i livelli dei fattori; viene mantenuta la significatività dal punto di vista statistico a discapito della risoluzione, ossia la capacità di distinguere il responsabile della variazione del parametro di risposta. In Figura 3.2 è riportato lo schema contenente i tipi di risoluzione in base al Design selezionato; ne esistono diverse tipologie:

- Design con risoluzione di tipo III: è in grado di distinguere gli effetti dovuti ai singoli parametri (ad esempio un fattore A da B e da C), tuttavia, l'impatto delle interazioni a due fattori non è distinguibile da quello di altri fattori (non si distingue A dalle interazioni tra fattori AB o AC) o altre coppie (le interazioni tra fattori AB, BC e AC si confondono tra loro);
- Design con risoluzione di tipo IV: è sufficiente per distinguere le interazioni a fattore singolo da quelle a fattore doppio; non è possibile identificare se la risposta è influenzata da diverse interazioni a due fattori;
- Design con risoluzione di tipo V: è possibile determinare quale interazione doppia, se presente, influisce sulla risposta. Da Design con risoluzioni maggiori comincia ad essere possibile identificare anche contributi di interazioni a tre fattori.⁶⁴

	Factors														
Run	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
4	Full	III													
8		Full	IV	III	III	III									
16			Full	V	IV	IV	IV	III	III	III	III	III	III	III	
32				Full	VI	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	
64					Full	VII	V	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	
128						Full	VIII	VI	V	V	IV	IV	IV	IV	

Figura 3.2 Schema che riporta il tipo di risoluzione in un Design a due livelli in cui variano il numero di fattori e di esperimenti programmati; la tabella è riportata nel programma Minitab.⁶⁴

Il Design of Experiment si basa su tre principi: il primo è la *randomisation*, ossia l'ordine causale che deve seguire la serie di esperimenti in modo da eliminare eventuali errori sistematici; il secondo è il *blocking*, ossia il fatto che una serie di esperimenti debba essere effettuata all'interno di un sistema affetto il meno possibile da variazioni: una serie, o un blocco, di esperienze deve essere completato nel più breve tempo possibile per evitare che fattori incontrollabili possano incidere sul risultato e coprire gli effetti dei fattori controllabili; il terzo è la necessità di effettuare repliche (*replication*), ossia più esecuzioni di uno stesso esperimento anch'esse effettuate in ordine casuale al fine di ridurre gli errori sistematici.⁶⁵

3.2 Analisi delle variabili e del Design

Al termine di ogni blocco di esperimenti si ottiene, per ciascuno, una risposta strumentale (risultato, outcome) relativa ad una caratteristica del prodotto. L'analisi del Design viene effettuata in base a questi parametri di responso grazie ad un software, in questa tesi Minitab.⁶⁴

La correlazione tra le variazioni dei fattori con le variazioni della risposta viene effettuata tramite l'analisi del Design fattoriale dopo aver selezionato il responso e scelto l'intervallo di confidenza, in questo lavoro di tesi del 90 o 95 % (α^2 di 0.10 o 0.05 rispettivamente): quest'ultimo valore è importante in quanto permette di discriminare un fattore con un impatto statisticamente significativo da uno che non influisce in modo rilevante sulla risposta. La distinzione avviene in seguito al calcolo del *p-value*⁶⁶ di ciascun fattore: il suo valore è un'indicazione su quanto sia impattante un dato parametro di processo sulla risposta rispetto ad H_0 , ossia nel caso di ipotesi nulla, ovvero quella in cui nessun fattore ha influenza sul parametro di responso. Un parametro di

² α è definito come livello di significatività, ossia il massimo valore di rischio accettabile per negare l'ipotesi nulla quando l'ipotesi nulla H_0 è vera:⁶⁴ aumentando il valore di α si aumenta di conseguenza anche il rischio di falsi positivi.

processo risulta avere un impatto statisticamente rilevante sulla risposta se il suo *p-value* risulta minore del valore di α .

Le analisi dei Design in questo lavoro di tesi sono state effettuate utilizzando la *backward elimination*, un metodo per identificare i fattori da mantenere nel modello: inizialmente ogni variabile e ogni interazione sono presenti; dopo il calcolo del *p-value* considerando la presenza di ogni termine, se almeno un valore è maggiore di quello di α viene scartato il fattore con il *p-value* maggiore. Dopo la rimozione vengono ricalcolati i *p-value* e viene ripetuta la procedura, fino al momento in cui tutti avranno un valore inferiore rispetto ad α .

L'analisi del Design avviene tramite grafici e diagrammi che mostrano graficamente la rilevanza dei fattori e l'andamento della variazione della risposta in funzione dei livelli di ciascun fattore.

In Figura 3.3 è mostrato un diagramma di Pareto in cui vengono mostrati i parametri che hanno il maggior impatto sulla variazione della risposta: i fattori che rimangono dopo la *backward elimination* sono quelli che risultano significativi in questo diagramma e che quindi superano la soglia di significatività indicata in rosso nel diagramma.

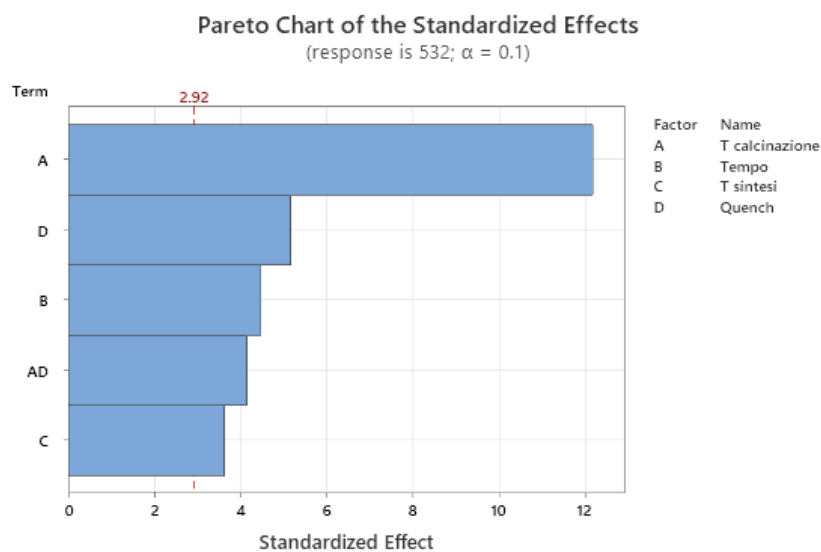


Figura 3.3: Diagramma di Pareto

I fattori caratterizzati dall'intensità maggiore nell'istogramma riportato nel diagramma sono quelli che hanno anche la maggior influenza sulla risposta. In Figura 3.4 sono riportati i grafici in cui viene descritta la variazione della risposta in funzione della variazione dei livelli: il grafico è relativo al diagramma di Pareto in Figura 3.3 e la temperatura di calcinazione (fattore A) che nel diagramma ha la maggior intensità, in Figura 3.4 è descritta dal segmento con la pendenza maggiore in valore assoluto tra i fattori, a conferma del fatto che ha la maggior significatività sulla risposta.

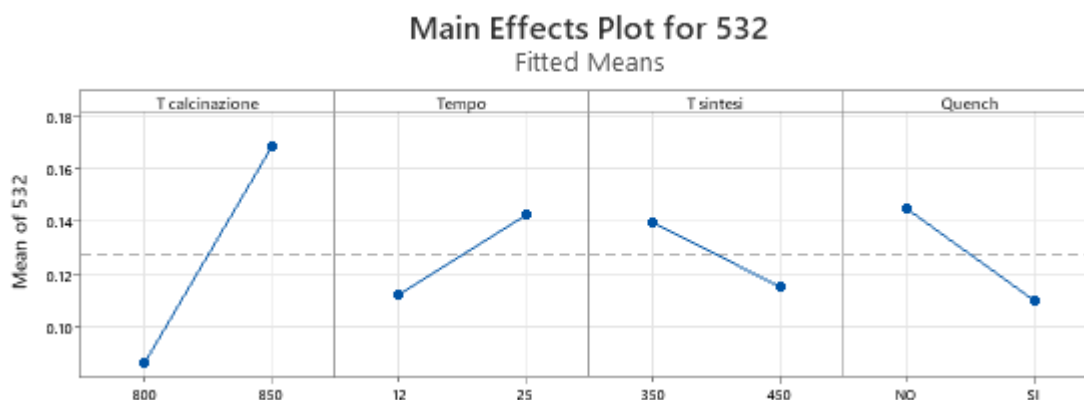


Figura 3.4: Variazione della risposta in base ai livelli di ciascun fattore significativo

In modo analogo viene descritta l'interazione tra fattori (Figura 3.5): sono tracciati due segmenti che seguono l'andamento della risposta in funzione del fattore con maggiore influenza su di essa; i due segmenti rappresentano gli andamenti della risposta in base a ciascun livello del secondo fattore, in questo caso caratterizzato da due livelli. La Figura 3.5 fa riferimento all'interazione tra temperatura di calcinazione e *quenching* (AD) che è risultata significativa nella Figura 3.3.

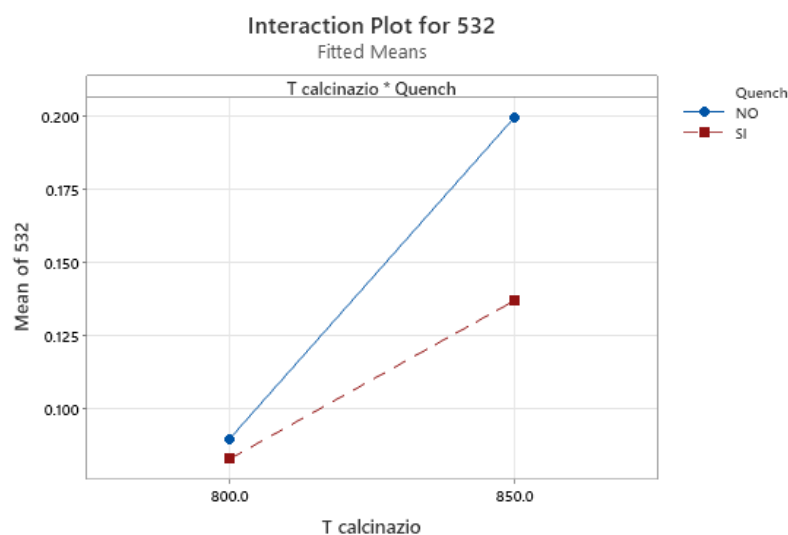


Figura 3.5: Effetto dell'interazione tra due fattori sulla risposta

Nel Capitolo 5 vengono descritti i Design e i fattori che sono stati utilizzati in questa ricerca e vengono definiti anche i parametri di risposta impiegati per avere una visione più completa sul processo di sintesi e per poter ottimizzare la produzione del materiale catodico.

CAPITOLO 4

Parte sperimentale

In questo capitolo vengono elencati i materiali e gli strumenti che sono stati impiegati durante il lavoro di tesi; sono descritti anche il processo produttivo dei materiali catodici, l'assemblaggio delle semicelle ed i metodi di caratterizzazione chimico-fisici ed elettrochimici.

4.1 Reagenti e materiali

In Tabella 4.1 sono riportati i reagenti che sono stati utilizzati per le sintesi.

Tabella 4.1: Lista di reagenti utilizzati durante le sintesi

Reagente	Formula	Numero CAS	Peso molecolare (g/mol)	Fornitore
Solfato di Nichel esaidrato	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10101-97-0	262.86	VWR Chemicals
Solfato di Manganese monoidrato	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11034-96-5	169.02	VWR Chemicals
Solfato di Cobalto eptaidrato	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11026-24-1	208.1	VWR Chemicals
Idrossido di Litio monoidrato	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1310-66-3	41.96	Thermo Scientific
Idrossido di Potassio (50 % in peso in acqua)	KOH	1310-58-3	56.11	Thermo Scientific
Ammoniaca	NH_4OH	1336-21-6	35.05	VWR Chemicals
Carbon black	C65	133-86-4	12.01	Imerys Carb.
Poli-vinilidenfluoruro	PVDF	24937-79-9	-	Solvay
N-metil-2-pirrolidone	NMP	872-50-4 543899	99.13	Sigma-Aldrich

Ogni sintesi è stata condotta in acqua deionizzata.

4.2 Impianto per la sintesi idrotermale continua in flusso (CHFS)

Le sintesi sono state effettuate con l'impianto di proprietà di "Particular Materials s.r.l.", il cui schema è riportato in Figura 4.1:

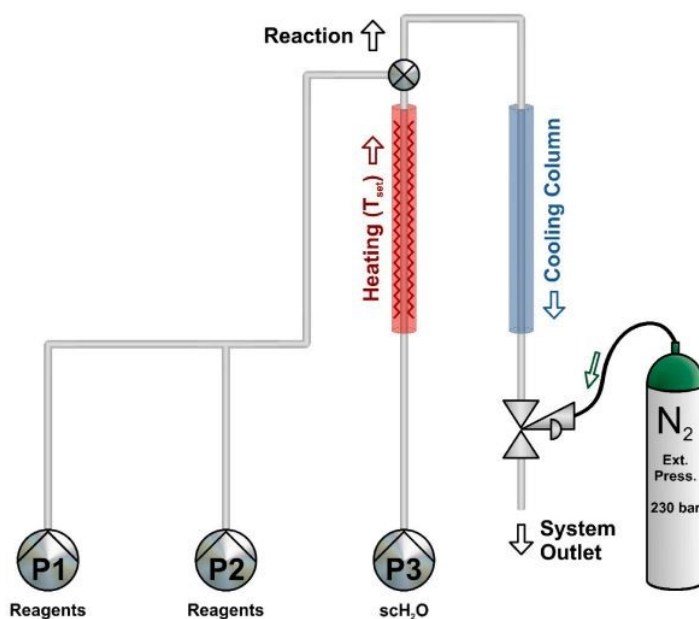


Figura 4.1: Schema d'impianto per CHFS: i flussi contenenti la base ed i sali metallici a temperatura ambiente immessi dalle pompe P1 e P2, rispettivamente incontrano quello di acqua in fase supercritica immesso dalla pompa P3. Grazie al sistema di raffreddamento la sospensione uscente si trova poco sopra la temperatura ambiente.

Le componenti dell'impianto sono composte da acciaio inossidabile 316L. L'intero sistema è tenuto sotto pressione grazie all'impiego di una bombola esterna di azoto: grazie ad una valvola di regolazione si applica una pressione di 230 bar sul *back pressure regulator* (BPR) posto a valle dell'impianto.

Due flussi distinti di reagenti sono gestiti da due pompe, P1 e P2: i flussi, ciascuno di 40 ml min^{-1} , sono costituiti dalla soluzione di sali metallici (P1) e dalla soluzione di base (P2). Due valvole a tre vie poste subito prima di P1 e P2 permettono la scelta del flusso immesso in impianto tra reagente, acqua o soluzione di lavaggio (HNO_3 0.3 M). La terza pompa permette un flusso di 80 ml min^{-1} di acqua deionizzata (conducibilità $< 0.055 \text{ mS}$): il flusso complessivo nell'impianto, in seguito al mescolamento, è di 160 ml min^{-1} . Il riscaldamento dell'acqua a temperature supercritiche è permesso grazie a sei resistenze da 1.8 kW isolate da lana minerale che circondano una spirale in cui fluisce l'acqua con un tempo di residenza di circa un minuto; si raggiungono temperature di $480 \text{ }^\circ\text{C}$ e di $360 \text{ }^\circ\text{C}$ al punto di mescolamento.

Il flusso è controllato da dei sensori posti sulle tre tubazioni e la pressione è monitorata da sensori che si trovano subito dopo le tre pompe e subito prima del BPR. Poco dopo le pompe sono posizionate sia delle valvole di non ritorno, per evitare l'entrata di precipitato solido nelle pompe in caso di fermata di emergenza, sia delle valvole di sicurezza che impediscono il superamento della pressione di 260 bar nelle tubazioni dei reagenti. Per aumentare l'omogeneità del flusso dopo le tre pompe sono installati degli smorzatori di pulsazioni.

I primi flussi ad incontrarsi sono quello di soluzione di sali metallici e di base, mentre il successivo incontro con il flusso di acqua in fase supercritica avviene in una giunzione che permette un preriscaldamento dei reagenti, impedendo un'improvvisa precipitazione nel punto di mescolamento che potrebbe essere causa di occlusioni. La geometria del punto di mescolamento è tale da provocare un aumento di velocità del flusso con conseguente aumento del numero di Reynolds³ (oltre 6000): in questo modo si passa ad un regime turbolento che assicura un mescolamento omogeneo.

Alla fine del processo la sospensione è raffreddata a una temperatura di 40 °C. Il sistema di raffreddamento comprende una pompa che permette il flusso in controcorrente di acqua a temperatura ambiente in un sistema a tubi concentrici.

Tra sintesi successive si utilizza la soluzione di lavaggio acida per rimuovere eventuali impurezze depositate lungo le tubazioni ed in seguito acqua per rimuovere eventuali tracce di acidi.

4.3 Sintesi in impianto

I due flussi di alimentazione (P1 e P2) contengono rispettivamente una soluzione di sali metallici ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e una soluzione basica. La somma delle concentrazioni molari degli ioni metallici è pari a 0.3 M con l'accortezza di porre la molarità di $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in eccesso di 1.5 % molare rispetto a quella teorica⁴. Come base viene utilizzata una soluzione di KOH 1 M. Il volume delle soluzioni iniziali è di 0.5 L, che corrisponde a circa 4 L di sospensione finale raccolta. Intercorre un intervallo di tempo di circa tre minuti dall'inizio della sintesi alla raccolta del prodotto.

³ Il numero di Reynolds è un valore che identifica il tipo di moto di un fluido in un condotto; è direttamente proporzionale alla velocità del fluido, alla sua densità e al diametro del condotto; è inversamente proporzionale alla viscosità del fluido. In condotti circolari il moto è definito turbolento per numeri di Reynolds maggiori di 3000-4000.

⁴ L'eccesso di solfato di manganese è dovuto a prove sperimentali durante il lavoro di tesi che evidenziano una riduzione nella precipitazione di questo metallo rispetto agli altri.

4.3.2 Sintesi con controllo morfologico

In letteratura sono riportati esempi di sintesi per co-precipitazione in cui, controllando la quantità di base per regolare il pH di lavoro intorno a 12 e utilizzando come base l'ammoniaca come agente templante,³¹ viene controllata la morfologia del prodotto finale una volta calcinato. Sono state preparate due serie di sintesi che apportano variazioni alla procedura per quanto riguarda la base in P2: nella prima serie sono state effettuate due sintesi utilizzando rispettivamente KOH 0.5 M e 0.75 M. Nella seconda serie sono state effettuate quattro sintesi con KOH 1 M al quale sono state aggiunte quantità crescenti di NH₄OH: quest'ultimo è stato aggiunto alla base fino a ottenere dei rapporti molari metallo-base di 1:1, 1:2, 1:4 e 1:8 con la concentrazione molare complessiva dei metalli, tenuta costante a 0.3 M.

4.3.3 Trattamento post-sintesi

La sospensione viene fatta riposare per almeno due ore per avere una più netta separazione tra precipitato e surnatante: quest'ultimo viene scartato e la sospensione più concentrata viene raccolta e lavata con acqua deionizzata; successivamente si centrifuga (4800 rpm per tre minuti) fino a quando la forza ionica del surnatante scende al di sotto di 150 mS. La sospensione viene fatta essiccare durante la notte a una temperatura di 80 °C per poi essere macinata.

4.3.4 Calcinazione

In seguito all'essiccazione il materiale viene miscelato con LiOH · H₂O: il solido prodotto nell'impianto viene considerato essere $[Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y](OH)_2$, di conseguenza, in base al contenuto di manganese e cobalto, è possibile calcolare la massa di sale di litio necessaria per avere un rapporto in moli di 1:1.05 tra prodotto e LiOH · H₂O.^{67,68} Le polveri dei due sali vengono ulteriormente macinate, successivamente vengono sottoposte a calcinazione in aria con i tempi e le temperature indicate nel Paragrafo 5.2.

4.4 Tecniche di caratterizzazione fisica

Per la caratterizzazione del materiale sono state studiate la composizione, la morfologia e la struttura dei precursori e dei materiali calcinati.

4.4.1 Spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF)

La tecnica è stata utilizzata per ricavare informazioni sulla composizione, in particolare per quantificare le percentuali in peso dei tre metalli di transizione nelle polveri dei precursori e le loro concentrazioni nel surnatante della sospensione prodotta in impianto. I dati provenienti dalle analisi XRF sono stati raccolti grazie a uno spettrometro Malvern Panalytical Epsilon 1, con una sorgente di raggi X da 50 kV e un anodo in argento. È stato impiegato il software Omniam per la quantificazione degli elementi.

4.4.2 Inductively coupled plasma – Optical emission spectroscopy (ICP-OES)

È stata effettuata l'analisi ICP-OES su alcuni campioni per determinare quale fosse la quantità di litio al loro interno. Sono stati analizzati sia materiale calcinato sia polveri sintetizzate in impianto a partire da sali metallici recuperati tramite lisciviazione. Le misure sono state effettuate mineralizzando i campioni in una soluzione 3:1 volumetrica di HCl (37 % in peso) e HNO₃ (69 % in peso) e diluendo fino ad una concentrazione di circa 50-100 ppm di materiale calcinato.

4.4.3 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM) accoppiata alla spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDX)

Lo studio morfologico dei prodotti calcinati è stato effettuato grazie alla tecnica FE-SEM. Le immagini sono state acquisite con un microscopio a scansione Zeiss SUPRA 40VP dotato di un detector Oxford INCA per raggi X. La tensione accelerante del fascio primario utilizzata è di 10 kV ed è stato impiegato un detector per gli elettroni secondari.

4.4.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Alcuni dei prodotti della calcinazione sono stati analizzati presso il Dipartimento di Biologia dell'Università di Padova tramite microscopia elettronica a trasmissione: lo strumento utilizzato è stato un microscopio FEI Tecnai G2 che impiega come telecamere Olympus Veleta e TVIPS F114. Le immagini acquisite con le tecniche TEM e FE-SEM hanno permesso lo studio da un punto di vista dimensionale dei prodotti grazie all'utilizzo del programma ImageJ⁶⁹.

4.4.5 Fisisorbimento di azoto

Questa tecnica è stata utilizzata per studiare i precursori non calcinati da un punto di vista morfologico, determinandone l'area superficiale specifica. Lo strumento impiegato per lo studio è stato un Quadrasorb SI-MP della Quantachrome. Inizialmente il campione è stato sottoposto ad un trattamento termico a 200 °C per tre ore per eliminare eventuali impurezze utilizzando un Masterprep Degasser della Quantachrome Corp. In seguito le isoterme di fisisorbimento sono state ottenute a 77 K. L'area superficiale specifica è stata determinata con il metodo Brunauer-Emmett-Teller (BET) a più punti⁷⁰ sulla curva di adsorbimento.

4.4.6 Diffrazione a raggi X su polveri (PXRD)

Per studiare la struttura cristallina dei materiali sintetizzati in impianto e successivamente calcinati è stata utilizzata la diffrazione a raggi X. La PXRD è una tecnica non distruttiva che si basa sull'interazione tra una radiazione X avente una lunghezza d'onda (λ) confrontabile alle distanze interatomiche nel materiale. I fasci riflessi interagiscono tra di loro e le onde che soddisfano la legge di Bragg sotto riportata (interferenza costruttiva) sono responsabili dei segnali nel pattern di diffrazione.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Equazione 4.1}$$

Nella legge di Bragg (Equazione 4.1) "d" rappresenta la distanza fra piani reticolari, con "θ" viene identificato l'angolo di incidenza mentre con "n" si intende l'ordine di diffrazione. Durante la misurazione viene esplorato l'intervallo angolare 2θ tra 15 e 90 °.

I diffrattogrammi sono stati registrati con il diffrattometro Bruker D8 Advance presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova che impiega un anodo in rame che emette $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Come rivelatore viene utilizzato LYNXEYE XE-T, dotato di 192 canali di misura, che lavora in modalità 1D. È stata effettuata l'identificazione delle fasi cristallografiche con il software Bruker Diffract EVA⁷¹ grazie alla funzione di Search and Match. È stato impiegato anche il software TOPAS V6 (Bruker AXS)⁷² grazie a cui è stato possibile effettuare il Pawley refinement⁷³ e il Rietveld refinement⁷⁴ che hanno permesso la determinazione della dimensione dei cristalliti, dei parametri reticolari, della posizione degli atomi e dell'occupazione delle posizioni nel reticolo. Nel refinement il profilo di diffrazione che viene calcolato segue l'Equazione 4.2:⁷⁵

$$y_{calc,i} = \sum_p \left(S_p \sum_{s(p)} (|F_{calc,s,p}|^2 \Phi_{s,p,i} Corr_{s,p,i}) \right) + Bkg_i \quad \text{Equazione 4.2}$$

La sommatoria più esterna fa riferimento ad una fase cristallina p , mentre quella interna è riferita ad un riflesso $s=(hkl)$ della fase p . S_p è un fattore che è direttamente proporzionale all'abbondanza in peso di una data fase, $F_{calc, s, p}$ è un parametro correlato alla struttura e il modulo del suo quadrato è proporzionale alle intensità registrate; $Corr_{s, p}$ è un parametro che dipende dalla struttura del materiale e dalla geometria della diffrazione, in particolare tiene in considerazione tutti i fattori correttivi per effettuare correttamente l'interpolazione; $\phi_{s, p, i}$ è una funzione che descrive il profilo di diffrazione nella posizione i , mentre Bkg_i è il contributo del rumore di fondo in ciascuna posizione i . Nel Pawley refinement i fattori che descrivono la struttura sono lasciati liberi di variare e sono calcolati tramite un processo iterativo, mentre nel Rietveld refinement viene utilizzato un documento contenente le informazioni cristallografiche (Crystallographic Information File, CIF) che vengono rielaborate sulla base del modello.

4.5 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica

In questa sezione viene fornita una descrizione delle tecniche di caratterizzazione elettrochimica del materiale prodotto e del metodo di preparazione delle semicelle impiegate in queste tecniche.

4.5.1 Preparazione delle semicelle

Per la preparazione dell'elettrodo di lavoro (WE), 300 mg di materiale attivo sono stati macinati manualmente con *carbon black* (C65, Imerys Carb.) e successivamente trasferite in provette Eppendorf da 2 mL. Si aggiunge un binder polimerico (polivinilidenefluoruro (PVDF, Solvay) 8 % in peso, all'interno di una soluzione di N-metil-2-pirrolidone (NMP), Sigma-Aldrich) assieme a una quantità sufficiente di NMP (tra i 300 e 500 μL) affinché venga raggiunta una viscosità adeguata della sospensione. La quantità di NMP dipende dalla superficie specifica attiva (SSA) del materiale attivo, in quanto, maggiore è la SSA, maggiore è anche la quantità di NMP da utilizzare. Il rapporto in peso tra NMC, C65 e PVDF varia in base al materiale attivo (90:5:5 per NMC 111, e 80:10:10 per NMC 532 e NMC622). All'interno della provetta Eppendorf vengono messe due sfere di zirconia e si procede con una miscelazione meccanica per 15 minuti a 30 Hz (Retsch® MM400). Con un applicatore di film automatico (Sheen 1133N) la sospensione omogenea viene applicata su un foglio di alluminio spesso 20 μm alla velocità di 50 mm s^{-1} . Lo spessore di materiale ottenuto, determinato dall'altezza della lama, è stato di 200 μm . Il solvente viene fatto evaporare in forno a 70 °C per 90 minuti. Gli elettrodi vengono tagliati come dischetti (area di 1.76 cm^2 e diametro di 15 mm) e sottoposti a un trattamento termico di 4 ore a 120 °C in un forno sottovuoto (Büchi Glass Oven B-585) per eliminare completamente le tracce di acqua presenti prima di inserire

il materiale nel glovebox con atmosfera controllata di argon (MBraum Labstar, contenuto di H₂O e O₂ < 1 ppm) per l'assemblaggio delle semicelle.

I test elettrochimici sono stati condotti in celle a bottone CR2032, schematizzate in Figura 4.2. I due rivestimenti, inferiore e superiore, sono scelti per garantire il contatto elettrico e la tenuta ermetica della cella. Per l'assemblaggio si procede a depositare una molla in acciaio inossidabile (1), uno spaziatore di 0.5 mm di spessore (2) e un contro-elettrodo in litio metallico (3) (Chemetall Foote Corporation, diametro 16 mm e 0.6 mm di spessore) sulla base inferiore della cella. Successivamente si pone un separatore (4) (Celgrad 2500, diametro di 20 mm e spessore di 25 µm) sulla parte superiore che viene impregnato in 100 µL di una soluzione standard contenente un elettrolita organico di litio (LiPF₆ 1 M in un solvente composto da etilen carbonato (EC) e dimetil carbonato (DMC) 1:1 in volume, Sigma-Aldrich); infine viene posto il catodo associato a un conduttore elettrico in alluminio (5) ed un ulteriore spaziatore (6), per poi chiudere la cella con il rivestimento superiore. Infine la semicella viene chiusa applicando una pressione di 5.9 tonnellate con una pressa elettrica (MSK-160E, MTI Corporation).

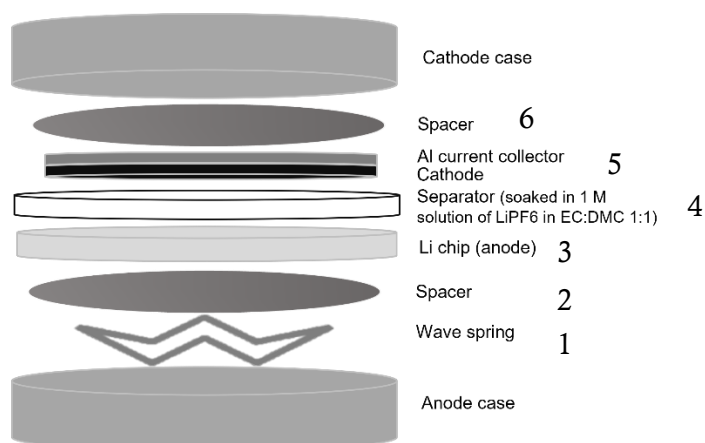


Figura 4.2: Schematizzazione della struttura di una cella a bottone CR2032

4.5.2 Prove galvanostatiche

I test galvanostatici servono per determinare la capacità specifica di una cella elettrochimica: si applica una corrente costante tra l'elettrodo di lavoro e il contro-elettrodo misurando le variazioni di potenziale. Il massimo e il minimo potenziale raggiungibili sono scelti in base alla tipologia di materiale sotto esame in modo tale da evitare il danneggiamento del materiale attivo durante i cicli di carica e scarica o reazioni con soluzione elettrolitica.

Il test è diviso in diverse fasi: nella prima viene applicata una corrente positiva per indurre un processo di carica con il conseguente impoverimento di ioni di litio nel catodo e ossidazione di nichel e cobalto; il potenziale viene monitorato e il processo viene interrotto quando raggiunge il

valore massimo impostato. Segue un'applicazione di corrente negativa per far avvenire il processo di scarica, in cui avviene la riduzione del materiale catodico assieme alla migrazione degli ioni litio verso l'elettrodo positivo ripristinando la situazione iniziale. Queste due fasi rappresentano un ciclo completo di lavoro di una batteria.

La corrente applicata può assumere valori diversi: una corrente maggiore in valore assoluto corrisponde a una velocità di carica o scarica più alte; queste ultime due velocità vengono definite "C-rate", che identifica il tempo in cui una batteria viene completamente caricata o scaricata. In questo lavoro le prove galvanostatiche sono state effettuate con C-rate di C/10, C/2, 1C e 2C che corrispondono a cariche o scariche rispettivamente di dieci ore, due ore, un'ora e mezz'ora. Per ciascuna velocità di carica/scarica, sono stati effettuati cinque cicli, partendo dalla minore per poi concludere con ulteriori cinque cicli a C/10 per verificare il ripristino della capacità. Per misurare la quantità di carica conservata dopo un ciclo completo è possibile calcolare l'efficienza Columbica (η) con l'Equazione 4.3:

$$\eta = \frac{Q_{sc}}{Q_{ca}} * 100 \quad \text{Equazione 4.3}$$

in cui Q_{ca} è la capacità specifica nel processo di carica e Q_{sc} è la capacità specifica nel processo di scarica: questi due valori possono essere ricavati tramite l'Equazione 4.4 che descrive l'andamento del valore della capacità specifica.

$$Q_{sc} = \frac{I}{m * t} \quad \text{Equazione 4.4}$$

in cui "m" è la massa di materiale catodico attivo e "t" è il tempo, in questo caso, di scarica.

Le misurazioni sono state effettuate con un tester per batterie Arbin BT-200 a temperatura ambiente.

CAPITOLO 5

Risultati e discussioni

In questo capitolo vengono descritti i risultati delle sintesi e delle caratterizzazioni strutturali, morfologiche ed elettrochimiche di NMC 111, NMC 532 e NMC 622.

La serie di esperimenti per effettuare le sintesi è stata programmata con il Design of Experiment: in un primo momento vengono considerate tre classi di NMC a diverso tenore di nichel, ossia NMC 111, NMC 532 ed NMC 622; successivamente viene studiata in modo più approfondito la sintesi di NMC 622 sempre grazie all'ausilio del Design of Experiment. Tra le sintesi effettuate sono comprese quelle con materie prime recuperate da dispositivi esausti (*black mass*), sottoposte a un processo di lisciviazione presso Circular Materials s.r.l. e messe a disposizione per la produzione di NMC.

Nei materiali della tipologia $Li[Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y]O_2$ i tre metalli di transizione sono caratterizzati da diversi numeri ossidazione che dipendono anche dalla stechiometria. In Tabella 5.1 sono riportati i raggi ionici di ciascun catione a cui sarà fatto riferimento in seguito.

Tabella 5.1: Valore dei raggi ionici di Li^+ , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Co^{3+} e Mn^{4+} dalla referenza¹⁵

Li^+ (NC=6)	Ni^{2+} (NC=4)	Ni^{3+} (HS)	Co^{3+} (HS)	Mn^{4+} (NC=6)
0.76 Å	0.69 Å	0.60 Å	0.61 Å	0.53 Å

5.1 Sintesi con controllo morfologico

Per controllare la morfologia di NMC 622, in particolare per rendere più omogenee le particelle secondarie, sono state effettuate due serie di sintesi al di fuori della programmazione del Design of Experiment variando la composizione della soluzione basica immessa in impianto per la produzione dei precursori. Nella prima serie sono state effettuate due sintesi abbassando la concentrazione di KOH da 1 M ai valori di 0.75 M e 0.5 M. Nella seconda serie, composta da quattro sintesi, alla base KOH 1 M è stata aggiunto NH_4OH in concentrazioni crescenti (0.3 M, 0.6 M, 1.2 M e 2.4 M) (vedi Paragrafo 4.3.2). L'obiettivo delle sintesi è stato quello di verificare se l'influenza del pH nella soluzione della reazione o, come succede nei processi di co-precipitazione, la presenza di un agente complessante come l'ammoniaca potesse permettere un miglior controllo sulla morfologia del prodotto calcinato finale.

I. Variazione della concentrazione di KOH

Nelle sintesi che utilizzano KOH 1 M il pH del surnatante in uscita dall'impianto è stato misurato essere 12.5: l'obiettivo delle due sintesi che impiegano una concentrazione totale dei metalli pari a 0.3 M e come base rispettivamente KOH 0.75 M e 0.5 M è quello di controllare il pH e verificarne l'influenza sulla morfologia e le dimensioni delle particelle secondarie, come dimostrato in processi standard di co-precipitazione.²³

La prima sintesi con KOH 0.5 M ha prodotto una sospensione il cui surnatante ha un valore di pH di 7.6: le successive analisi XRF su polveri hanno riscontrato che la quantità di manganese nel precursore non litiato era nettamente inferiore al valore stechiometrico desiderato (frazioni molari: 0.67 per il nichel, 0.11 per il manganese e 0.23 per il cobalto) e questo fenomeno è causato dal fatto che non è avvenuta una precipitazione quantitativa del metallo a causa del pH di 7.6 che risulta essere troppo basso (Paragrafo 5.2.2).

Nella seconda sintesi, con KOH 0.75 M, il pH del surnatante è risultato essere 11.5: il valore, compreso nel range tra 11 e 12 come desiderato, ha permesso la precipitazione del manganese e, in seguito all'analisi XRF, la stechiometria corretta del precursore è stata confermata (frazioni molari di 0.60 per il nichel, 0.19 per il manganese e 0.20 per il cobalto).

È stato effettuato un confronto tra questo prodotto e il precursore ottenuto con KOH 1 M: come mostrato in Figura 5.10 ci sono variazioni nelle fasi presenti, in particolare, abbassando la concentrazione della base, il riflesso a 19.2° , che è il più intenso della fase idrossido, diminuisce di intensità; questo può essere dovuto a un diverso equilibrio tra le diverse fasi (ossido ed idrossido) in condizioni supercritiche. Infatti, come descritto al Paragrafo 5.2.1, la fase ossido si forma solo in presenza di acqua supercritica: come visto in precedenza, utilizzando acqua in fase subcritica i riflessi caratteristici degli ossidi dei tre metalli di transizione non sono presenti.

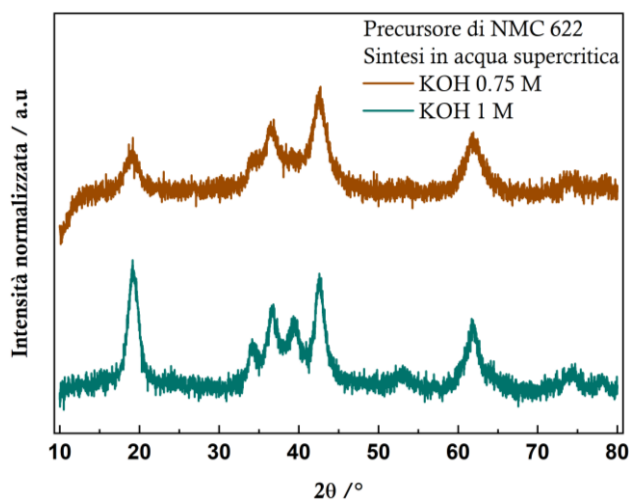


Figura 5.10: Confronto tra i diffrattogrammi dei precursori di NMC 622 sintetizzati in acqua supercritica con diverse concentrazioni di KOH

Nonostante le differenze nelle fasi dei precursori, dopo la calcinazione non sono emerse differenze dal punto di vista morfologico (Figura 5.12): gli aggregati risultano avere dimensioni molto diversificate e geometrie irregolari. Dal punto di vista strutturale la sintesi con KOH 1 M ha dato un risultato migliore: la maggior presenza di idrossidi nel precursore è un fattore positivo poiché migliora la fase di litiatura visto che i precursori hanno una struttura esagonale compatta simile all'ossido calcinato litiato finale.

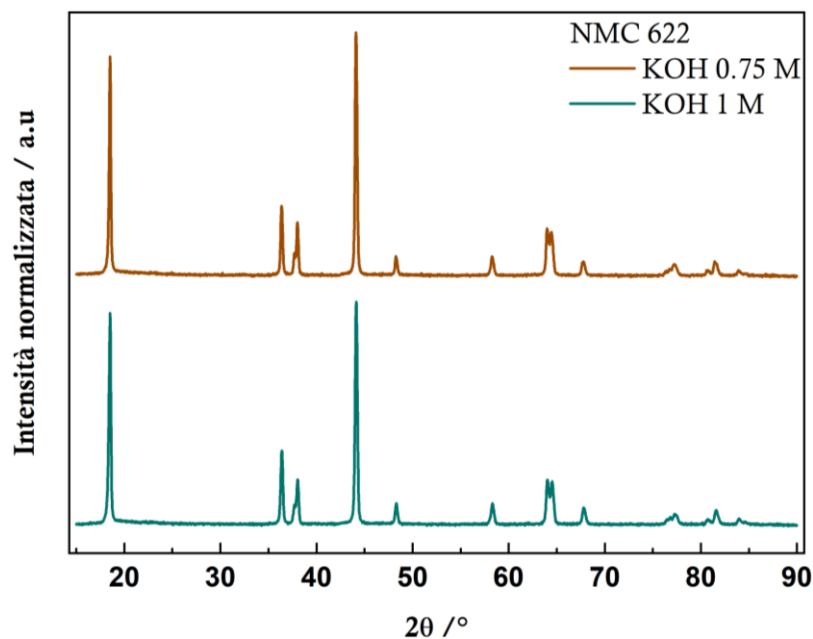


Figura 5.11: Confronto tra i diffrattogrammi di NMC 622: i materiali calcinati sono stati ottenuti da precursori sintetizzati con concentrazioni diverse di base

La mancanza di differenze nella morfologia è probabilmente dovuta al fatto che, nella sintesi idrotermale in flusso continuo, il tempo di reazione è estremamente ridotto (pochi secondi) e l'aggregazione delle particelle primarie in secondarie è limitata e avviene in maniera repentina ed irregolare.

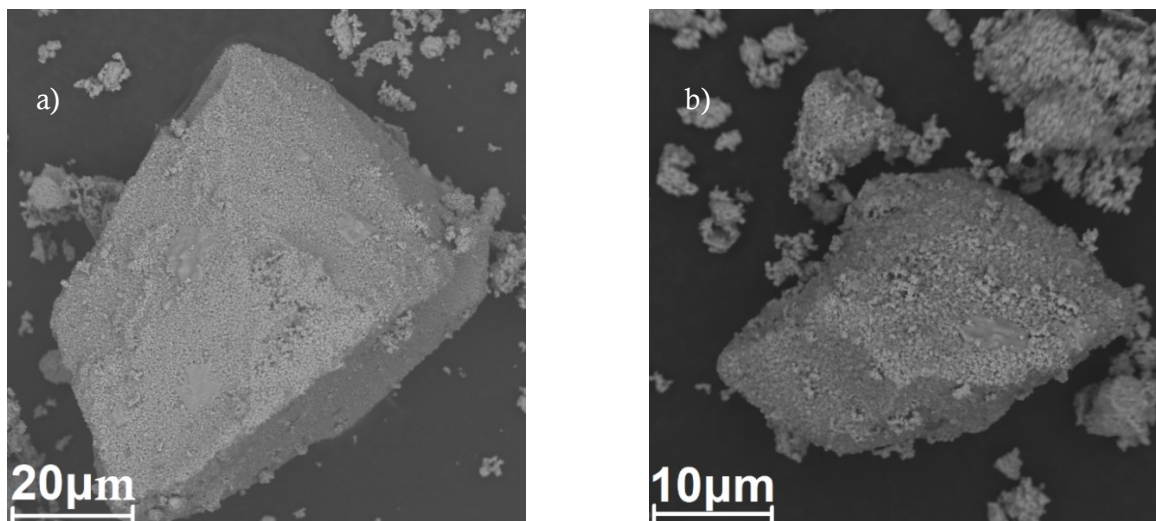
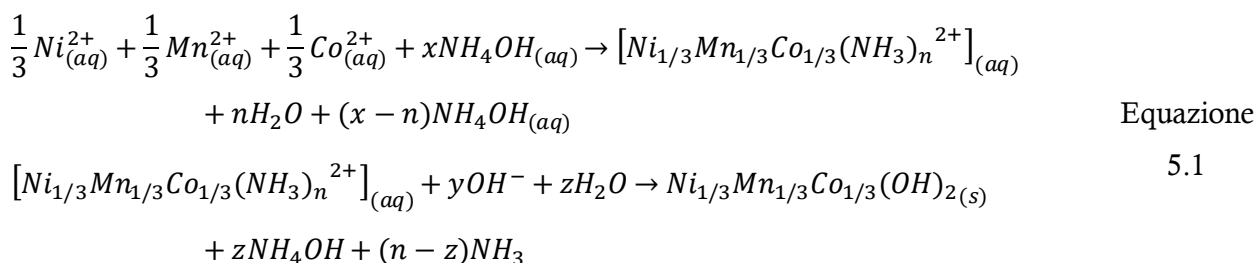


Figura 5.12 Confronto tra NMC 622: materiale calcinato a 850 °C per 25 ore a partire da precursori sintetizzati con KOH a) 1 M e b) 0.75 M

II. Utilizzo di NH₄OH come agente complessante

La seconda serie di quattro esperimenti per il controllo della morfologia è stata effettuata utilizzando una soluzione basica di KOH 1 M e quantità crescenti di ammoniaca, in particolare con rapporti molari metalli-base di 1:1, 1:2, 1:4 e 1:8 e con la concentrazione molare complessiva dei metalli pari a 0.3 M. Per quanto riguarda il ruolo complessante dell'ammoniaca in questo contesto in letteratura è riportato come agisca, nel caso di NMC 111, secondo la reazione in Equazione 5.1.²³



In Figura 5.13 è riportato il confronto tra i diffratogrammi dei precursori sintetizzati: i riflessi relativi all'idrossido hanno intensità minori rispetto a quelli relativi agli ossidi, indice del fatto che l'azione come agente complessante dell'ammoniaca ha avuto un effetto trascurabile rispetto a quello dell'acqua in fase supercritica che invece ha portato alla formazione delle fasi relative agli ossidi dei metalli di transizione. Nei processi di co-precipitazione l'elevato tempo di reazione permette il decorso della reazione in Equazione 5.1, al contrario nella CHFS il tempo di reazione inferiore ai dieci secondi ha impedito all'ammoniaca di svolgere una funzione di controllo nella formazione di una fase omogenea di idrossido attraverso una funzione complessante degli ioni dei metalli.

La presenza di NH_4OH ha influenzato blandamente il pH del surnatante della sospensione ottenuta dopo il trattamento in impianto, in particolare è stato registrato un valore pari a 13 a confronto di 12.5 in assenza di ammoniaca.

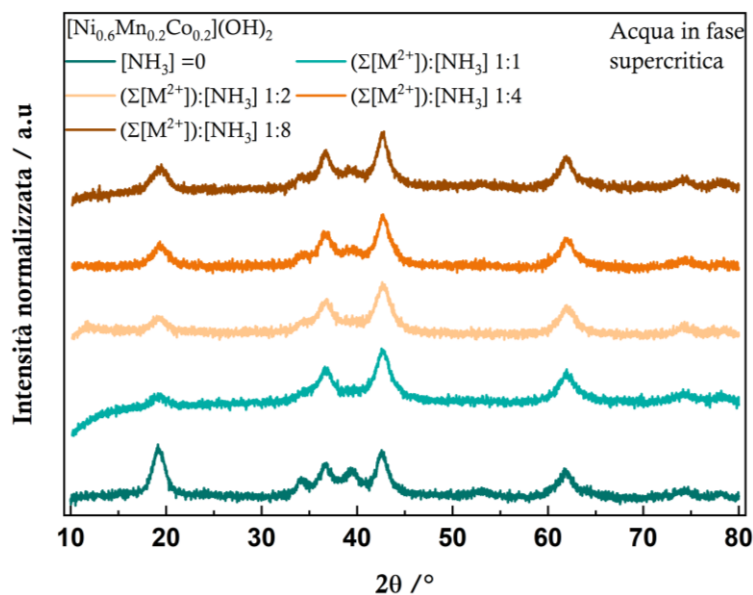


Figura 5.13: Confronto tra i precursori di NMC 622 sintetizzati con diverse aggiunte di NH_4OH

Come nel caso precedente, in cui si è variata la concentrazione di KOH , anche in questa situazione non si sono verificate variazioni nella struttura del materiale calcinato finale. Dal punto di vista morfologico, come mostrato in Figura 5.14, il contributo dell'ammoniaca è trascurabile ad ogni concentrazione in quanto le particelle secondarie si formano con una geometria irregolare: questo risultato è giustificato dal fatto che non ci sono state variazioni nelle fasi dei precursori rispetto alla condizione di sintesi senza ammoniaca; inoltre la formazione degli aggregati avviene durante la calcinazione in cui la presenza o l'assenza di ammoniaca è irrilevante.

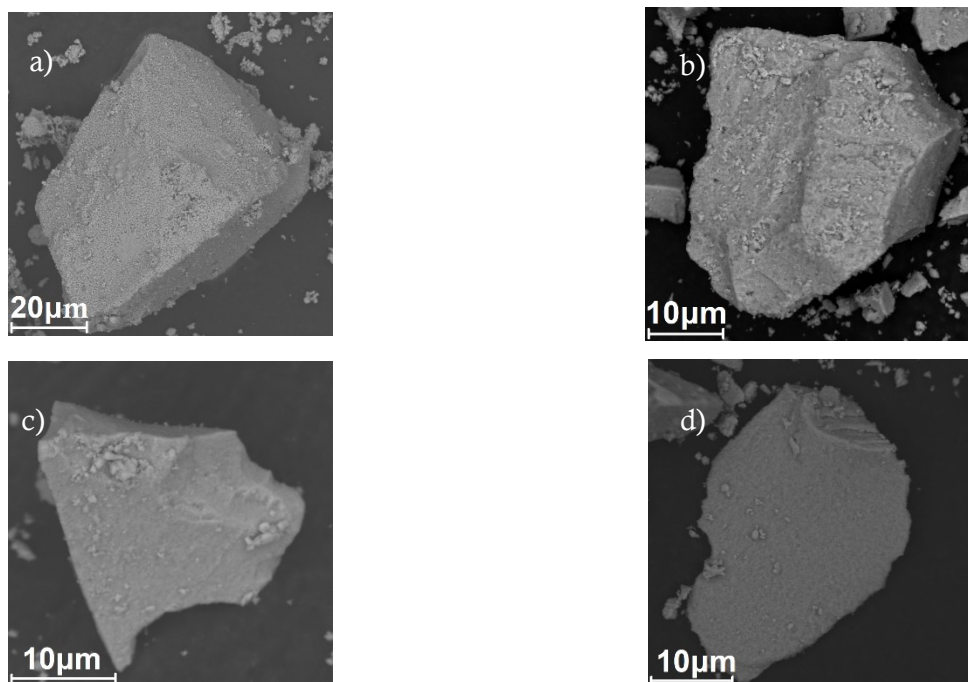


Figura 5.14: NMC 622 realizzato con precursori sintetizzati con NH_4OH a) 0 M, b) 0.6 M, c) 0.8 M, d) 1.2 M

5.2 Design *fractional-factorial*

Il programma di sintesi per NMC 111, NMC 532 e NMC 622 è stato pianificato in modo razionale utilizzando il Design of Experiment ed il software Minitab:⁶⁴ è stato scelto il Design *fractional-factorial* (vedi Capitolo 3) grazie a cui è stato ridotto il numero di esperimenti complessivi necessari per lo studio delle tre tipologie di NMC.

La scelta dei fattori è ricaduta su quattro tra i parametri più importanti che influenzano il processo di sintesi:

- Fase dell'acqua durante la sintesi del precursore: nelle sintesi è stata utilizzata acqua supercritica (450 °C) o subcritica (350 °C), fasi che costituiscono i due livelli di questo fattore, con l'obiettivo di studiare gli effetti sia sul precursore sia sul materiale catodico finale;
- Temperatura di calcinazione: i livelli scelti per questo fattore, ossia 800 °C e 850 °C: sono gli stessi per i tre materiali in modo tale da studiare non solo la variazione delle caratteristiche dei singoli materiali in base alla differenza dei livelli, ma anche il diverso comportamento dei materiali composti da tenori crescenti di nichel;
- Tempo di calcinazione: il trattamento termico è fondamentale per la formazione della fase cristallina del materiale catodico; le calcinazioni sono durate 12 oppure 25 ore;
- Raffreddamento: alla fine del trattamento termico il raffreddamento del prodotto può essere effettuato permettendo una graduale diminuzione di temperatura mantenendo chiusa la stufa alla

fine del trattamento termico oppure direttamente esponendo all'aria il campione dopo averlo estratto dalla muffola (*quenching*).

Considerando tutte le combinazioni tra i livelli dei fattori si otterrebbero complessivamente 2^4 esperimenti per ciascun materiale che vengono ridotti a 2^3 con il Design *fractional-factorial*.

I parametri di risposta sono stati scelti per studiare i materiali da un punto di vista della struttura cristallina e della morfologia (descritti al Paragrafo 5.2.3): il primo tipo di responso è un'indicazione qualitativa sul disordine strutturale, ossia sulla percentuale di Ni^{2+} che si posiziona nel piano del Li^+ , ricavato a partire dal pattern di diffrazione; il secondo tipo di responso mira allo studio della morfologia dei materiali, in particolare della dimensione media delle particelle primarie (*vide infra*).

La risoluzione del Design è di tipo IV, sufficiente per indicare se la risposta è influenzata da combinazioni di due fattori o solo dai singoli.

5.2.1 Studio dei precursori

Dopo la sintesi in impianto, le polveri dei precursori macinate sono sottoposte ad un controllo della composizione per verificare le abbondanze relative tra i tre metalli di transizione presenti. In Tabella 5.2 sono riportati i risultati delle analisi della fluorescenza a raggi X che hanno permesso di determinare le percentuali in peso di nichel, manganese e cobalto per poi ricavare le relative frazioni molari:

Tabella 5.2: Risultati delle analisi XRF sui precursori non litiati

Precursore di	Fase acqua di sintesi	Frazione molare Ni	Frazione molare Mn	Frazione molare Co
NMC 111	Subcritica	0.34	0.32	0.34
NMC 111	Supercritica	0.34	0.32	0.34
NMC 532	Subcritica	0.51	0.29	0.21
NMC 532	Supercritica	0.50	0.29	0.20
NMC 622	Subcritica	0.60	0.20	0.20
NMC 622	Supercritica	0.60	0.19	0.20

Con questi dati sono state confermate le composizioni corrette dei precursori utilizzati per sintetizzare i corrispondenti materiali catodici, evidenziando come la sintesi sia efficace nel consentire un ottimo controllo stechiometrico del campione finale.

L'impatto sui precursori della scelta della fase dell'acqua utilizzata in fase di sintesi è stato studiato da un punto di vista strutturale con la tecnica di diffrazione a raggi X e da un punto di vista morfologico grazie alla microscopia elettronica a scansione e trasmissione.

Da un punto di vista strutturale, grazie all'impiego del software EVA si è potuta effettuare l'analisi delle fasi cristalline presenti all'interno dei precursori non litiati: in Figura 5.15 vengono messi a confronto i pattern di diffrazione per evidenziare le differenze tra la sintesi con acqua in fase supercritica e subcritica. In entrambe i tipi di sintesi è possibile osservare la presenza di un riflesso a 19.2° che è quello più intenso relativo alla fase dell'idrossido ($M(OH)_2$, con $M=Ni^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$), mentre ad angoli maggiori si notano dei cambiamenti dovuti proprio alle differenze del comportamento dell'acqua in seguito al cambio di fase della stessa.

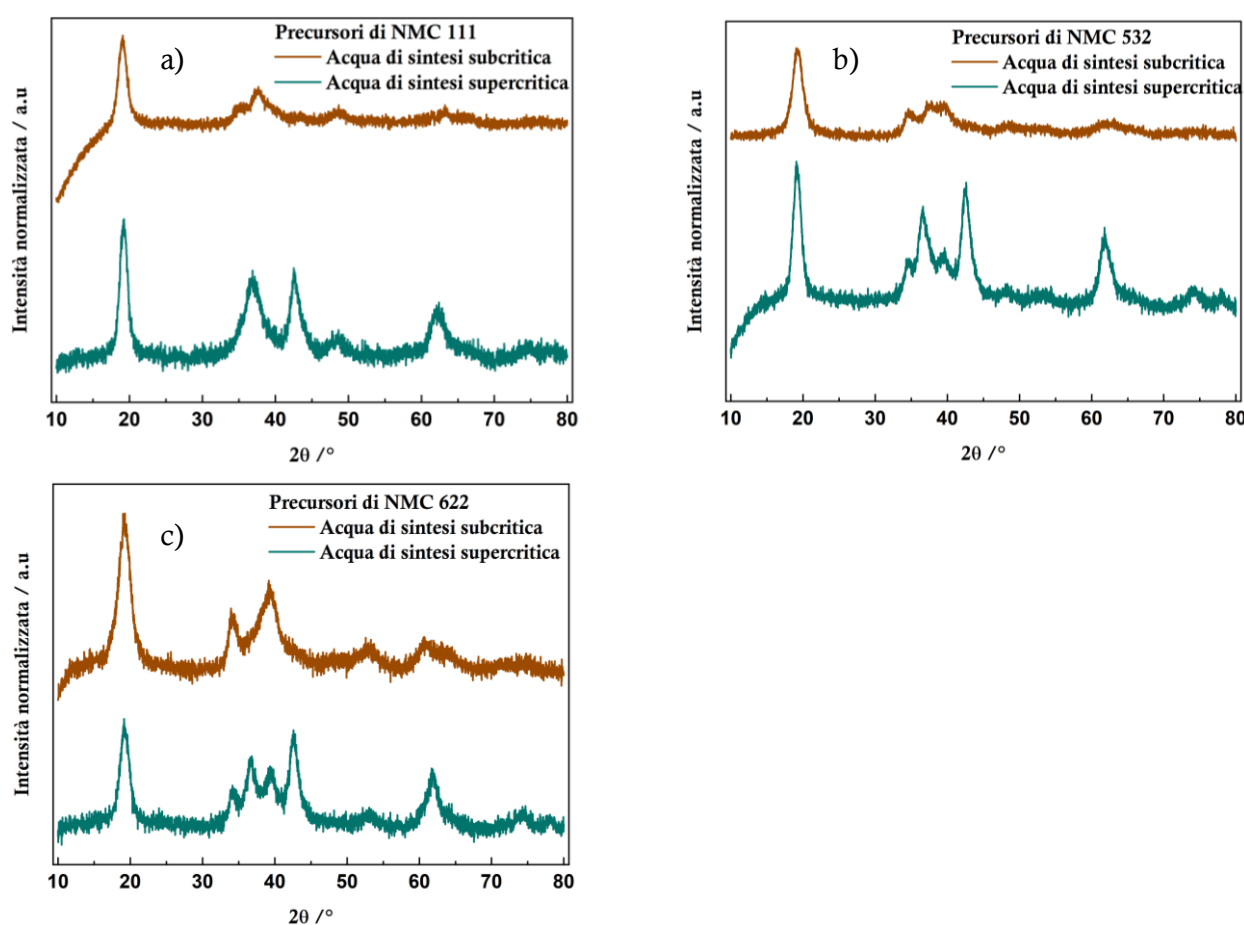


Figura 5.15: Confronto tra i pattern di diffrazione dei precursori non litiati sintetizzati con acqua in fase supercritica e subcritica di: a) NMC 111; b) NMC 532; c) NMC 622

Da un punto di vista strutturale si notano affinità tra i precursori sintetizzati con acqua nella medesima fase, come mostrato in Figura 5.16:

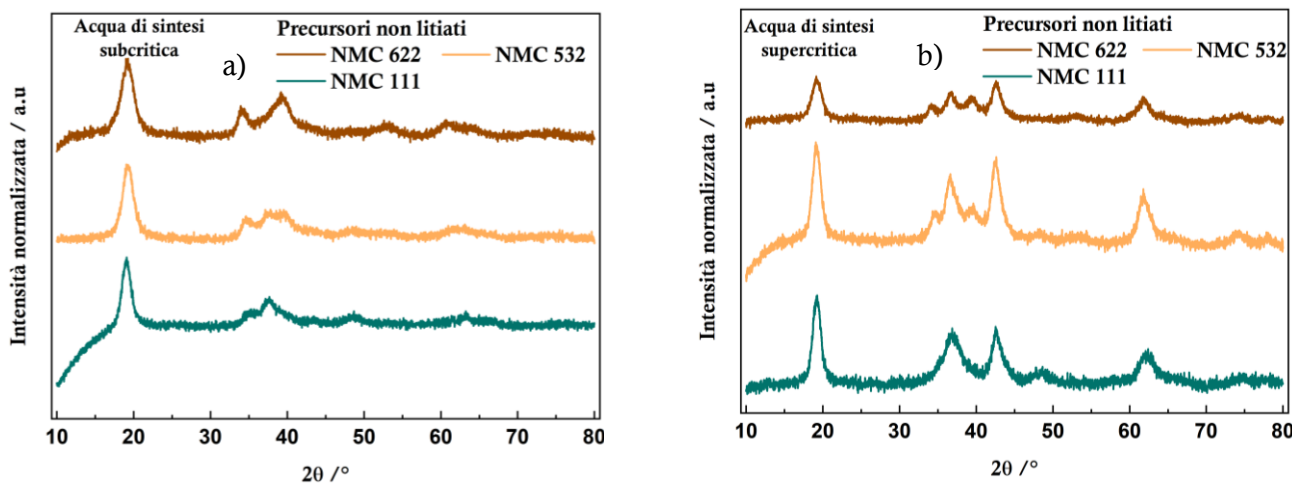


Figura 5.16: Confronto tra le tre tipologie di precursori sintetizzate nelle medesime condizioni, ossia prodotte in: a) acqua in fase subcritica; b) acqua in fase supercritica

I precursori sintetizzati in acqua subcritica presentano i riflessi a maggior intensità a 19.2° , 34° , 39.2° , 52.2° e 62° . Grazie all'analisi della fase cristallina è stato possibile determinare, come mostrato in Figura 5.17, la presenza di idrossidi e osso-idrossidi dei metalli di transizione.

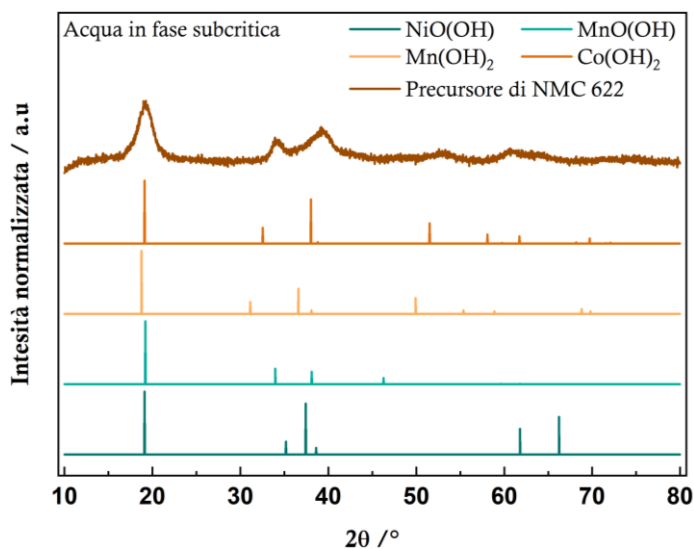
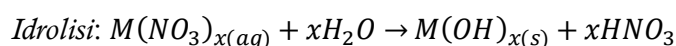


Figura 5.17: Analisi delle fasi del precursore di $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$

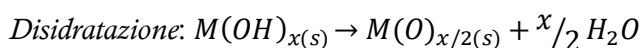
Il riflesso più intenso a 19.2° , così come quelli meno intensi nel range tra 34° e 39.2° , sono quindi dovuti alla somma dei contributi della presenza di idrossidi, in generale $\text{M}(\text{OH})_2$ in quanto i singoli idrossidi non sono distinguibili data la sovrapposizione dei riflessi, e osso-idrossidi ($\text{NiO}(\text{OH})$ e $\text{MnO}(\text{OH})$) dei metalli di transizione.

Nei precursori sintetizzati in acqua supercritica si osservano delle sostanziali differenze nei pattern di diffrazione poiché sono presenti nuovi riflessi nell'intervallo di angoli tra 34.3° e 42.6° , a 62° e a 74.3° .

La principale differenza tra le due tipologie di precursori è la presenza di fasi di ossidi dei metalli di transizione nel caso della sintesi in acqua supercritica: come riportato in letteratura, al superamento del punto critico l'acqua favorisce le reazioni di idrolisi e disidratazione^{76,77} mostrate in Equazione 5.2:



Equazione



5.2

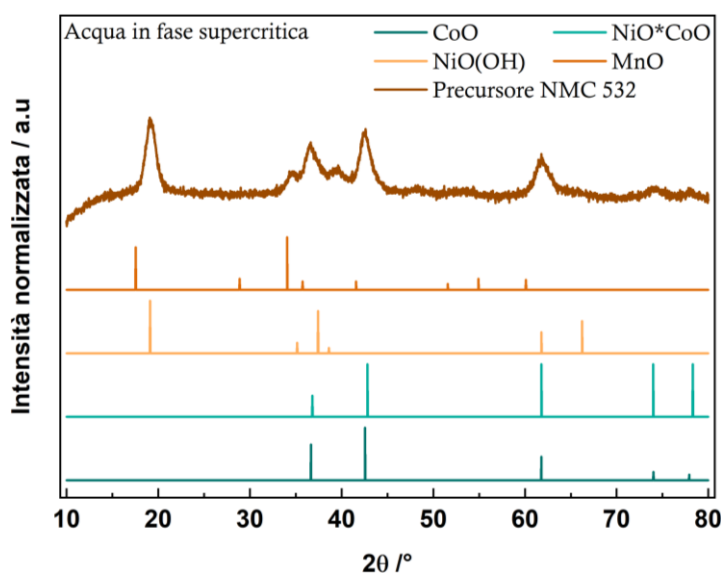


Figura 5.18: Analisi della fase del precursore di NMC 532

Il riflesso a 19.2 ° mostra che, nonostante il cambiamento di fase dell'acqua, sono ancora presenti fasi relative a idrossidi e osso-idrossidi; le intensità relative tra il riflesso degli idrossidi e le nuove specie formatesi (gli ossidi MO, con M = Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺), mostrano che sono presenti nuove fasi in quantità non trascurabili. L'acqua in fase supercritica ha portato alla formazione anche di ossidi di cobalto, nichel e manganese che, nella sintesi con acqua in fase subcritica, non erano presenti. Con il software EVA sono state identificate le fasi degli ossidi sopra citati, tuttavia data la sovrapposizione dei singoli pattern di diffrazione non è possibile dire se le specie chimiche siano presenti singolarmente o in un ossido misto.

La successiva fase di lavaggio della sospensione prodotta dall'impianto ha permesso la rimozione di specie ioniche provenienti dai sali utilizzati per le sintesi che avrebbero potuto formare fasi indesiderate oppure essere inglobate nel prodotto e influenzare le caratteristiche del materiale come struttura e le prestazioni elettrochimiche finali.

Per le prestazioni elettrochimiche la struttura non è l'unico parametro determinante, ma anche la morfologia è altrettanto importante, come lo è la porosità del materiale. Per studiare le variazioni apportate all'area superficiale specifica è stata impiegata la tecnica di fisisorbimento di azoto: nel caso dei precursori di NMC 111 la SSA è risultata di 118.2 m² g⁻¹ e di 148.0 m² g⁻¹, mentre per

NMC 622 di $157.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $168.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ rispettivamente per le sintesi in acqua supercritica e subcritica. Il cambiamento di fase del solvente in seguito all'aumento della temperatura ha favorito una limitata riduzione dell'area superficiale specifica: questa riduzione, seppur lieve, è in contrasto con l'andamento secondo cui, durante la formazione della fase solida in acqua supercritica, favorendo il processo di nucleazione a discapito della crescita, le particelle di solido rimangono di dimensioni ridotte aumentando l'area superficiale specifica.

5.2.2 Chimica dei precursori

Dallo studio dei diffrattogrammi dei precursori con la funzione Search and Match di EVA⁷¹ è emerso come le fasi dei precursori cambiassero in base alla fase dell'acqua utilizzata nella sintesi.

Per effettuare la sintesi sono stati utilizzati i solfati di nichel, di manganese e di cobalto e quindi il numero di ossidazione dei metalli di transizione risulta essere +2; durante la sintesi in impianto con acqua supercritica l'ossigeno disciolto in acqua reagisce con i metalli provocandone l'ossidazione. Il comportamento e la reattività chimica dei tre metalli di transizione sono molto simili nelle condizioni di sintesi utilizzate nell'impianto per CHFS, di conseguenza è stato possibile farli precipitare contemporaneamente.

All'interno dell'impianto la soluzione di sali metallici viene miscelata alla soluzione di KOH 1 M, determinando un aumento del pH a valori compresi tra 12 e 13: in questo intervallo avviene la precipitazione degli idrossidi di nichel, di manganese e di cobalto, in quanto $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipita a pH compresi tra 7 e 14, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ precipita tra pH 8 e 14 e $\text{Co}(\text{OH})_2$ può formarsi al di sopra di pH 7.5 per tornare in soluzione sopra pH 14.⁷⁸ La formazione degli idrossidi di nichel e manganese è confermata anche dal diagramma in Figura 5.19 in cui sono mostrati gli intervalli di stabilità dei due idrossidi. L'aumento di pH e la presenza di ossigeno all'interno dell'impianto è possibile che abbiano permesso ossidazioni e la conseguente formazione di osso-idrossidi, come $\text{NiO}(\text{OH})$ e $\text{MnO}(\text{OH})$. Il comportamento chimico di idrossidi, osso-idrossidi e ossidi dei tre metalli è molto simile nelle condizioni di sintesi utilizzate, in quanto sono reattivi verso gli acidi grazie ai quali tornano in soluzione ($\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$), e sono reattivi verso le basi molto forti grazie alle quali tornano in soluzione come $[\text{M}(\text{OH})_6]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ e Co^{2+}), CoO_2^- e $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$.⁷⁹

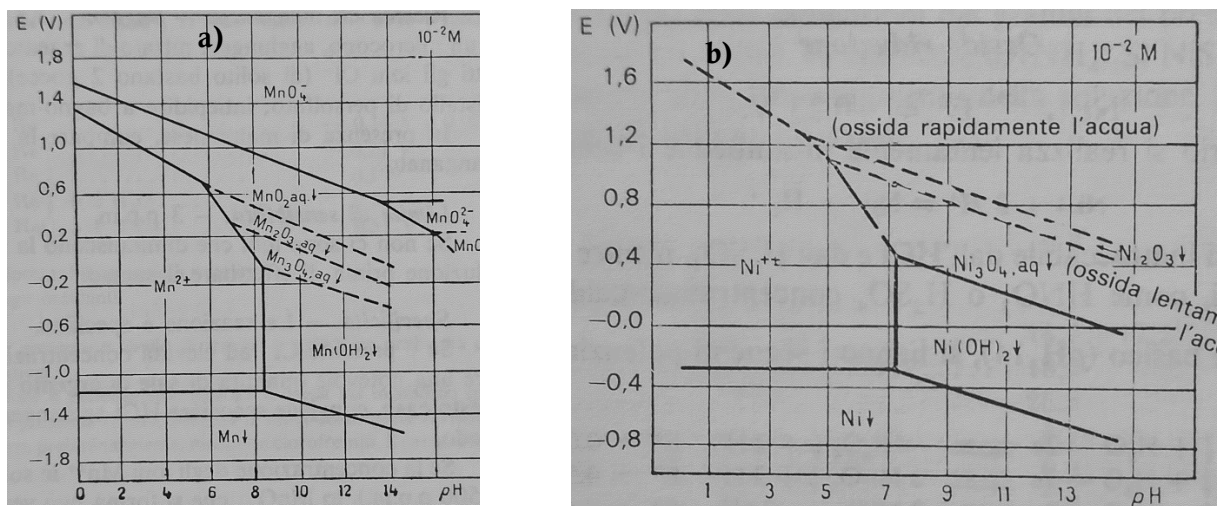


Figura 5.19: Diagramma pH-potenziale di a) manganese e b) nichel. Immagini riprodotte e adattate dalla referenza⁸⁰

Dato che gli intervalli in cui i tre idrossidi precipitano sono simili, il prodotto solido in sospensione uscente dall'impianto è un insieme degli idrossidi dei tre metalli di transizione, come confermato dall'analisi delle fasi effettuata con il software EVA. La miscelazione con il flusso di acqua supercritica porta cambiamenti nella fase del solido precipitato: l'acqua supercritica è infatti responsabile della disidratazione di parte degli idrossidi dei tre metalli, che provoca la formazione di fasi di ossidi e osso-idrossidi, in particolare una combinazione di MO e MO(OH) (con $M = Ni^{2+}$, Mn^{2+} e Co^{2+} nell'ossido e $M = Ni^{3+}$ e Mn^{3+} nell'osso-idrossido) (Figura 5.20); la presenza di queste nuove fasi è confermata dai riflessi del pattern di diffrazione dei precursori ottenuti con acqua in fase supercritica, tuttavia data la sovrapposizione dei riflessi non è possibile definire se gli ossidi (in particolare CoO e NiO) siano presenti come specie singole o se siano presenti all'interno di una fase di ossidi oppure osso-idrossidi mista.

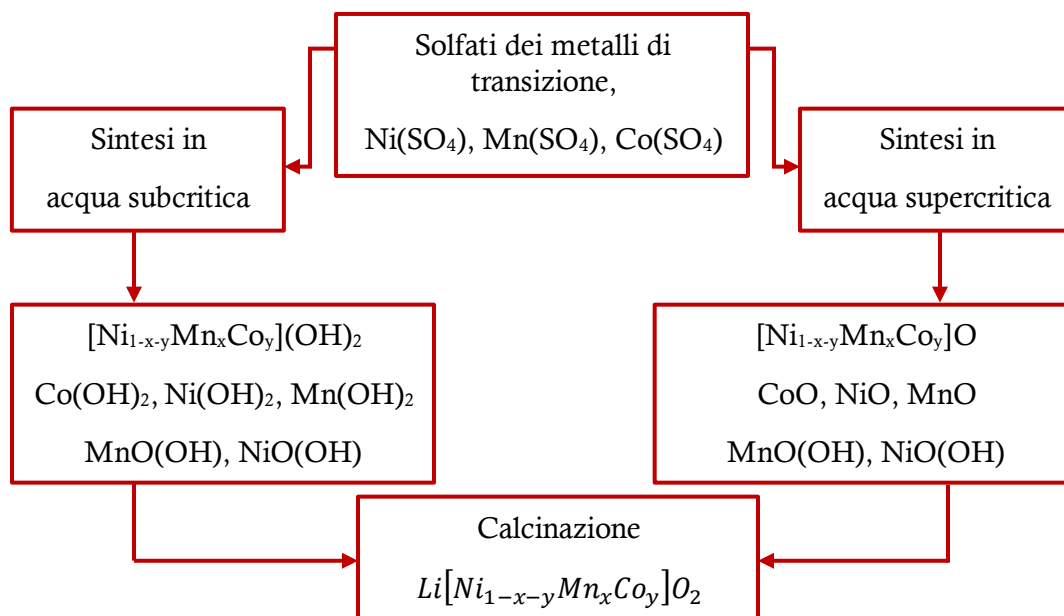


Figura 5.20: Specie prevalenti in funzione del cambio di fase dell'acqua sulle fasi dei precursori

5.2.3 Design of Experiment: parametri di risposta

Dopo la sintesi in impianto i precursori vengono essiccati e successivamente miscelati con l'idrossido di litio; sono poi sottoposti al trattamento termico come descritto nel Paragrafo 4.3.4. Le analisi ICP-OES del prodotto calcinato hanno confermato il rapporto 1:1 tra le moli di ioni litio e la somma delle moli di nichel, manganese e cobalto.

Le caratterizzazioni chimico-fisiche che seguono la calcinazione portano al calcolo dei parametri di risposta necessari per lo studio assistito dal Design of Experiment. Il primo parametro di risposta individuato riguarda la struttura del materiale: in Figura 5.21 viene riportato un diffrattogramma esemplificativo relativo agli NMC. Dal pattern di diffrazione è possibile individuare alcuni parametri che permettono di definire in modo qualitativo il grado di disordine nella struttura a strati formatasi: nelle due coppie di riflessi 006/112 e 018/110 i riflessi sono molto ravvicinati e, nel caso in cui i diversi piani relativi ai metalli non fossero ben distinti, i riflessi non apparirebbero come quattro segnali separati ma ci sarebbe una parziale o totale sovrapposizione a causa della parziale distorsione della struttura; queste due coppie sono quindi un indicatore di quanto una struttura lamellare sia definita.⁸¹ Il parametro di risposta che è stato utilizzato riguarda gli integrali dei riflessi 003 e 104: effettuando il rapporto delle aree sottese ai due riflessi (\mathcal{A}_{003} e \mathcal{A}_{104}) si ottiene un'indicazione sul disordine strutturale, ossia sulla quantità di ioni Ni^{2+} posizionati all'interno del piano occupato dagli ioni Li^+ e viceversa.⁸¹

$$I = \frac{\mathcal{A}_{003}}{\mathcal{A}_{104}} \quad \text{Equazione 5.1}$$

Il rapporto mostrato nell'Equazione 5.1 è anche definito come *cation mixing*, in particolare maggiore è il rapporto, minore è il disordine strutturale.⁸² La soglia per cui il materiale non è considerato avere un *cation mixing* trascurabile è di circa 1.20.⁸¹⁻⁸³

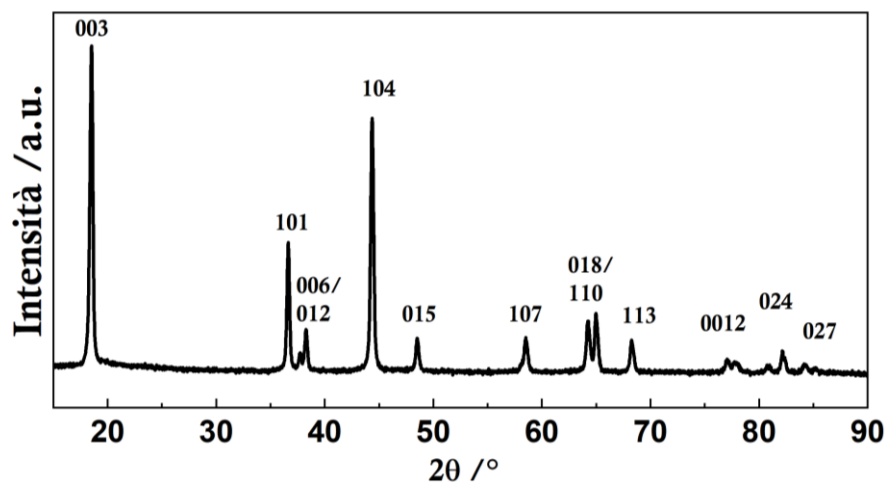


Figura 5.21: Pattern di diffrazione dei materiali di tipo NMC, i cui riflessi sono abbinati ai relativi indici di Miller⁸¹

In Figura 5.22 sono riportate le immagini al SEM degli aggregati ottenuti dopo la calcinazione. In seguito al trattamento termico si formano delle particelle, di geometria simile a quella sferica, chiamate particelle primarie (Figura 5.22, b): queste aggregano tra loro per formare delle strutture di geometria e dimensioni variabili chiamate particelle secondarie (Figura 5.22, a).

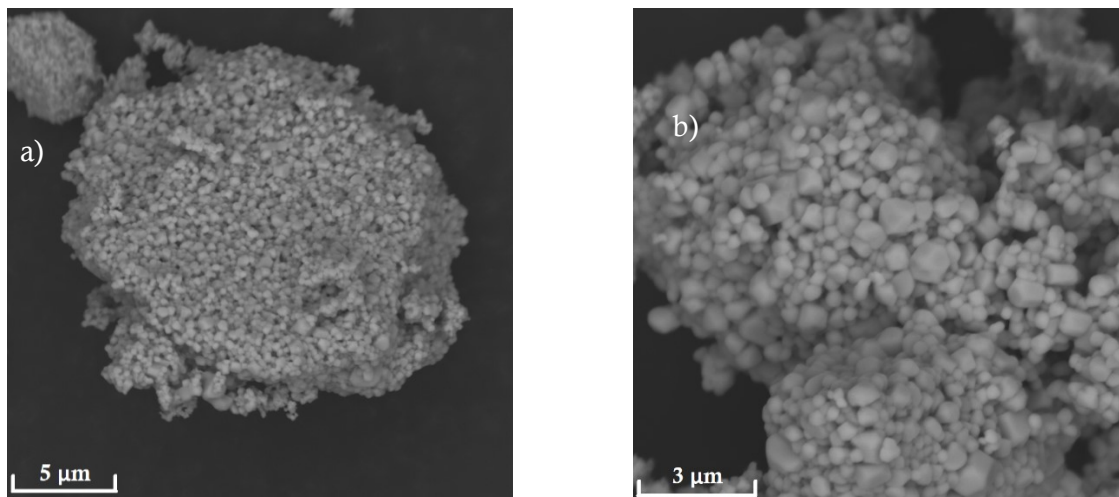


Figura 5.22: immagini al microscopio elettronico a scansione di NMC in cui sono mostrate a) una particella secondaria di circa 20 μm e b) le particelle primarie aggregate

La geometria e le dimensioni delle particelle secondarie e primarie sono parametri controllabili in base alle condizioni sperimentali di sintesi: in metodi di sintesi consolidati, come la co-precipitazione, grazie al continuo mescolamento e ai processi di nucleazione, crescita e ridissoluzione durante la formazione della fase solida, si è in grado di controllare dimensioni e forma delle particelle,²³ mentre in sintesi idrotermali in flusso continuo, data l'elevata velocità con cui avviene la formazione del precipitato, il controllo di questo aspetto è meno semplice. Il secondo parametro di risposta è la dimensione media delle particelle primarie: l'importanza di questo valore è dovuta al fatto che è un parametro fondamentale nella determinazione delle prestazioni elettrochimiche del materiale catodico; la dimensione troppo ridotta delle particelle causerà, all'interno della cella elettrochimica, la formazione di un SEI che sequestrerà una quantità non trascurabile di ioni litio, riducendo considerevolmente l'efficienza coulombica durante i primi cicli e diminuendo la velocità di diffusione all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita; questo è dovuto al fatto che particelle primarie più piccole portano alla formazione di una superficie complessa con un alto valore di SSA. Dimensioni troppo elevate, viceversa, esporranno un'area superficiale specifica minore e gli ioni litio avranno più difficoltà a migrare: il SEI avrà uno spessore minore, tuttavia le maggiori dimensioni delle particelle primarie determinano un percorso più lungo di diffusione dall'interno del materiale catodico alla superficie dell'elettrodo.

5.2.4 Valutazione del *cation mixing* dal pattern di diffrazione

In seguito alla calcinazione è stato registrato il pattern di diffrazione dei campioni. Come si può vedere in Figura 5.23, la diversa fase dell'acqua di sintesi, che nei precursori ha determinato la formazione o l'assenza di ossidi, nel materiale calcinato non ha provocato variazioni di fase.

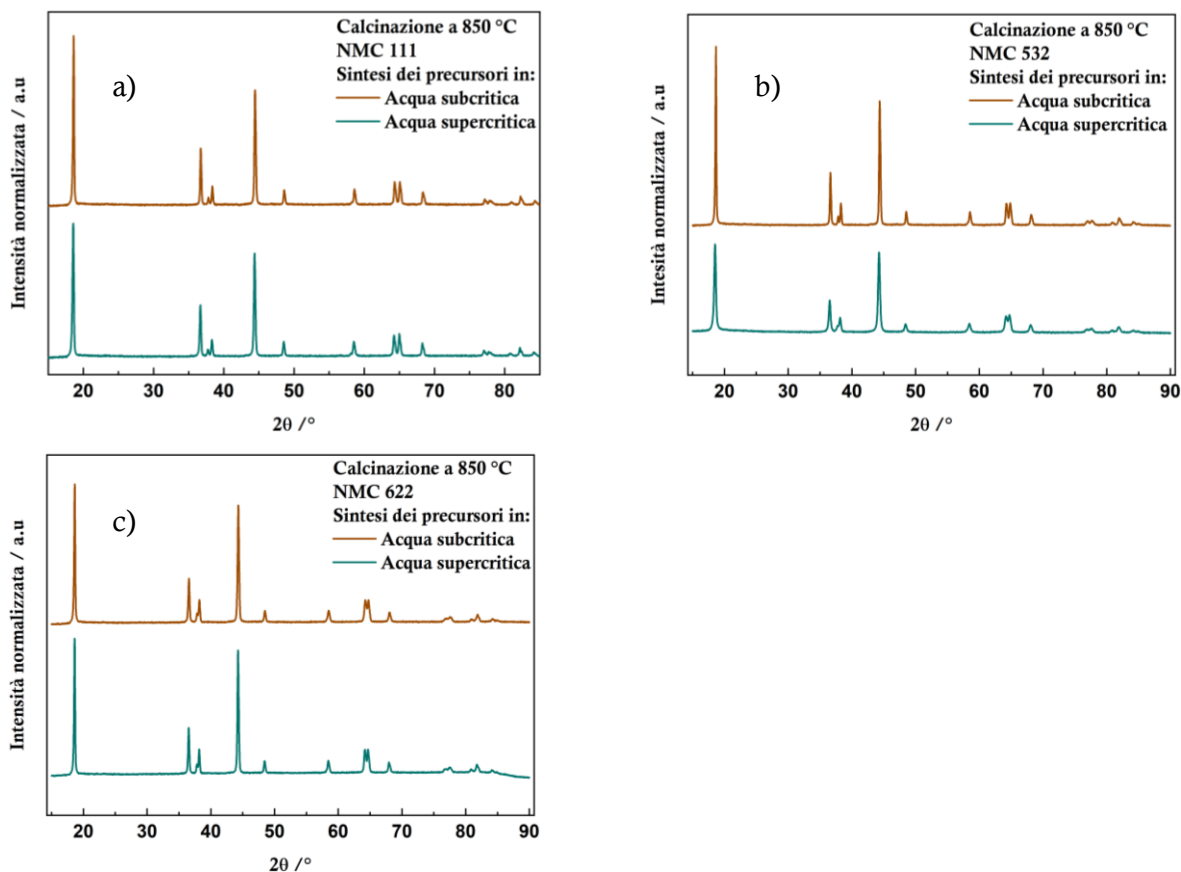


Figura 5.23: Confronto tra materiali calcinati alla stessa temperatura partendo da precursori sintetizzati con acqua in fasi diverse; sono riportati a) NMC 111, b) NMC 532 e c) NMC 622

Le diverse condizioni sperimentali hanno portato a variazioni strutturali, confermate dal fatto che sono variate le intensità relative dei riflessi, e tali variazioni strutturali sono oggetto di studio attraverso il Design of Experiment.

I. NCM 111 e NMC 532

L'analisi del Design di questi due materiali ha evidenziato che le variazioni dei quattro fattori non hanno un impatto statisticamente rilevante sul disordine strutturale, in quanto i quattro contributi formano *alias*, ossia non sono distinguibili uno dall'altro a causa del poco impatto che hanno sulla risposta.

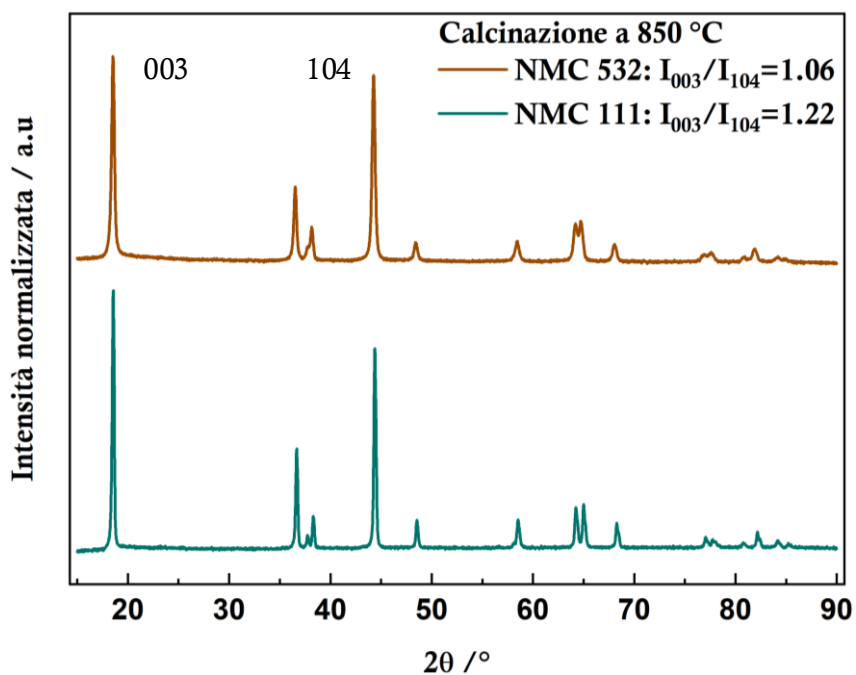


Figura 5.24: Pattern di diffrazione di NMC 532 e NMC 111 in cui si confronta il disordine strutturale tra i due materiali ottenuti nelle medesime condizioni di sintesi

Tabella 5.3: Condizioni sperimentali di sintesi e corrispondenti valori ricavati di disordine strutturale e dimensioni delle particelle primarie per NMC 111

Calcinazione, (°C)	Tempo di calcinazione, (h)	Fase acqua di sintesi	Quenching	Rapporto intensità (I_{003}/I_{104})	Dimensioni, (nm)
850	25	Subcritica	NO	1.16	179 ± 27
800	12	Subcritica	NO	1.40	90 ± 14
800	25	Subcritica	SI	1.25	145 ± 27
800	12	Supercritica	SI	1.26	62 ± 19
850	12	Supercritica	NO	1.23	142 ± 32
850	12	Subcritica	SI	1.24	135 ± 22
850	25	Supercritica	SI	1.26	183 ± 59
800	25	Supercritica	NO	1.24	105 ± 26

Tabella 5.4: Condizioni sperimentali di sintesi e corrispondenti valori ricavati di disordine strutturale e dimensioni delle particelle primarie per NMC 532

Calcinazione, (°C)	Tempo di calcinazione, (h)	Fase acqua di sintesi	Quenching	Rapporto intensità (I_{003}/I_{104})	Dimensioni, (nm)
850	12	Supercritica	NO	1.04	318 ± 64
800	25	Subcritica	SI	1.05	114 ± 21
800	25	Supercritica	NO	1.11	98 ± 23
800	12	Supercritica	SI	1.06	51 ± 11
850	25	Subcritica	NO	1.11	222 ± 62
850	25	Supercritica	SI	1.02	135 ± 25
800	12	Subcritica	NO	1.17	81 ± 11
850	12	Subcritica	SI	1.10	139 ± 26

L'andamento del disordine strutturale rispecchia quello riportato in letteratura ossia che, a parità di condizioni sperimentali, il disordine strutturale tende ad aumentare con l'aumento del tenore di nichel nel materiale (come riportato nel Paragrafo 1.2) come mostrato in Figura 5.24 e nelle Tabelle 5.3 e 5.4: la bassa differenza tra i raggi ionici di Li^+ e Ni^{2+} (Tabella 5.1) permette uno scambio di posizioni nel reticolo durante il trattamento termico. La definizione della struttura lamellare ha un andamento analogo al disordine strutturale: effettuando la calcinazione in aria gli ioni Ni^{2+} non si ossidano a Ni^{3+} (per una frazione molare di Ni > 0.33) di conseguenza avviene una distorsione che provoca la sovrapposizione dei riflessi 006 con 012 intorno a 38.1° e 018 con 110 intorno a 64.8° . Maggiore è la quantità di nichel da ossidare, maggiore è la sovrapposizione (Figura 5.25).

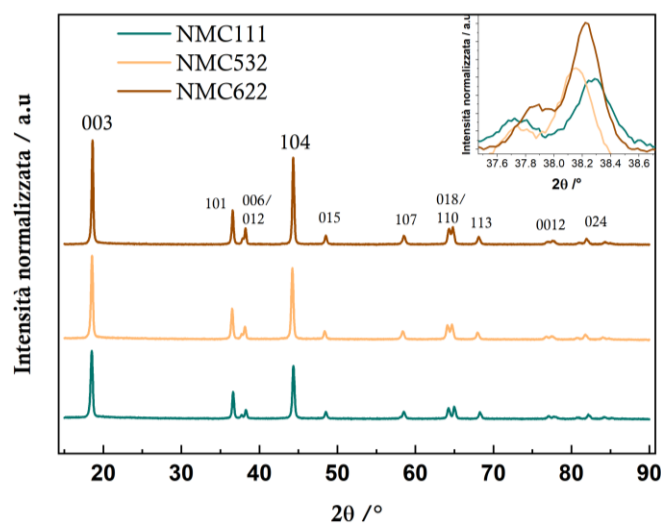


Figura 5.25: Confronto tra i pattern di diffrazione dei tre tipi di NMC con un ingrandimento dei due riflessi 006 e 012 che aumentano la loro sovrapposizione con il contenuto di nichel

La mancanza di significatività è possibile che sia dovuta alla differenza tra i livelli scelti che per questi materiali risulta troppo bassa per osservare una variazione statisticamente rilevante nella risposta.

II. NMC 622

Gli esperimenti sono stati svolti in modo analogo alle altre due tipologie di NMC.

Tabella 5.5: Condizioni sperimentali di sintesi e corrispondenti valori ricavati di disordine strutturale e dimensioni delle particelle primarie per NMC 622

Calcinazione, (°C)	Tempo di calcinazione, (h)	Fase acqua di sintesi	<i>Quenching</i>	Rapporto intensità (I_{003}/I_{104})	Dimensioni, (nm)
800	25	Subcritica	SI	1.09	126 ± 25
800	12	Subcritica	NO	1.08	82 ± 14
800	12	Supercritica	SI	1.14	84 ± 12
850	25	Subcritica	NO	0.81	280 ± 71
800	25	Supercritica	NO	1.11	85 ± 14
850	12	Subcritica	SI	1.01	122 ± 18
850	25	Supercritica	SI	0.90	571 ± 123
850	12	Supercritica	NO	0.98	293 ± 57

Le variazioni sistematiche dei fattori hanno portato a delle risposte con variazioni maggiori rispetto agli altri due casi: questa condizione ha portato alla determinazione dei parametri più influenti sul disordine strutturale.

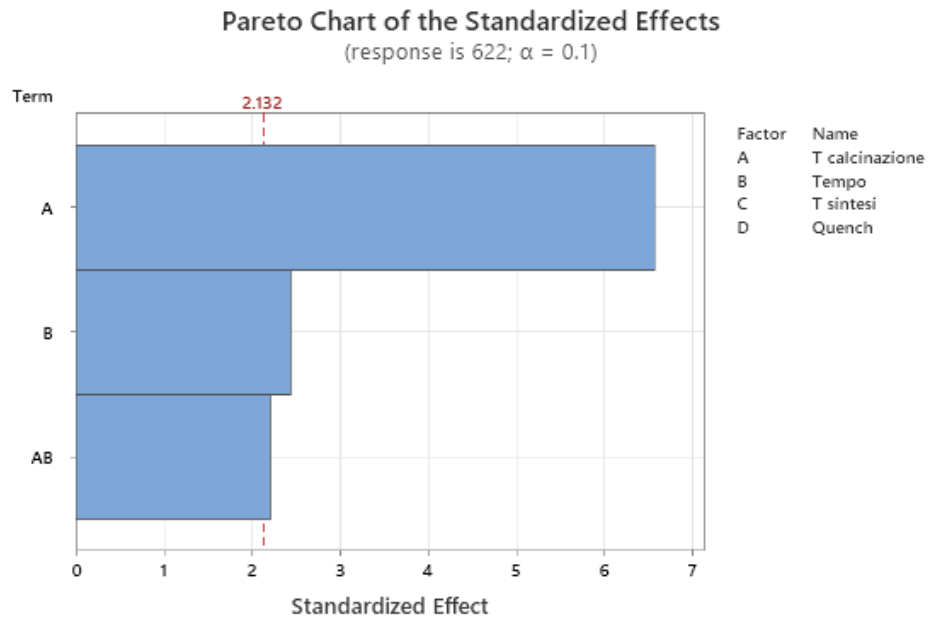


Figura 5.26: Diagramma di Pareto relativo alla significatività dei fattori nella sintesi di NMC 622

I fattori che risultano significativi da un punto di vista statistico, in seguito alla *backward elimination*, (descritta nel Paragrafo 3.2) in riferimento alla Figura 5.26 sono la temperatura di calcinazione (A), il tempo di calcinazione (B) e l'interazione tra questi due fattori (AB). I restanti fattori sono stati scartati per mancanza di significatività oppure perché formano degli *alias* con altri.

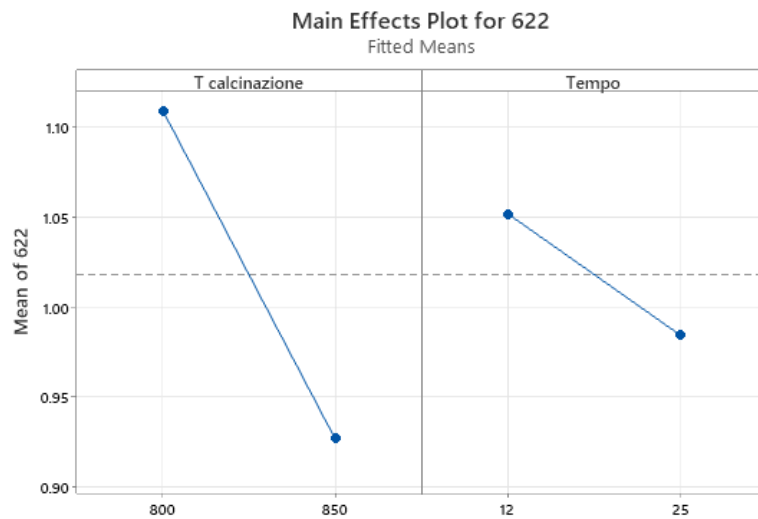


Figura 5.27: Effetto dei singoli fattori sul cation mixing

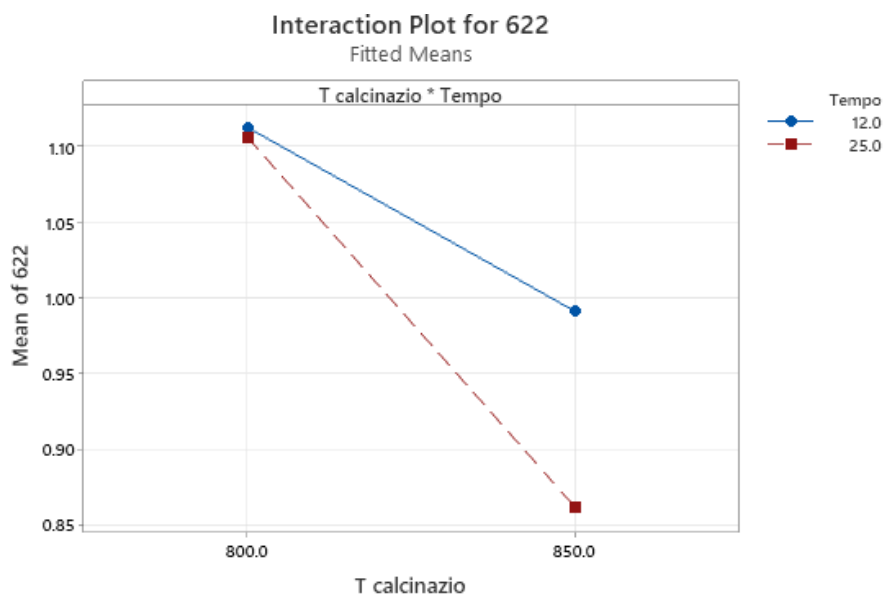


Figura 5.28: Grafico che mostra l'impatto sulla risposta dato dall'interazione tra temperatura e tempo di calcinazione

Il fattore con la maggiore influenza è la temperatura, in particolare il *cation mixing* è direttamente proporzionale a temperatura e tempo di calcinazione come mostrato in Figura 5.27 e 5.28: in quest'ultima è riportato in grafico in cui si mostra l'interazione tra temperatura e tempo di calcinazione e si nota come la differenza tra le due temperature di calcinazione sulla risposta è evidente solo per tempi prolungati.

La marcata influenza della temperatura di calcinazione sul responso ha portato ad uno studio più approfondito su NMC 622 che verrà descritto in seguito.

5.2.5 Studio sulla morfologia

Il controllo della morfologia è uno degli aspetti da ottimizzare al fine di migliorare le prestazioni elettrochimiche del materiale finale. Nelle tabelle 5.3, 5.4 e 5.5 sono riportate le dimensioni medie delle particelle primarie in seguito alla misurazione eseguita con il programma ImageJ.

I. NMC 111

L'analisi del Design ha definito che nessun fattore è statisticamente rilevante sulle dimensioni delle particelle primarie: con la *backward elimination* sono stati rimossi tutti i termini e la mancanza di correlazioni è probabilmente data dal ridotto numero di esperimenti che non ha permesso di indagare eventuali variazioni della risposta in ulteriori condizioni sperimentali. Nonostante la mancanza di significatività dalle analisi SEM è emersa una correlazione con la temperatura di calcinazione in quanto le dimensioni in seguito al trattamento a 850 °C risultano maggiori ($179 \pm$

27 nm) di quelle dopo un trattamento a 800 °C (90 ± 14 nm) come viene riportato nei dati in Tabella 5.3 e come viene mostrato in Figura 5.29.

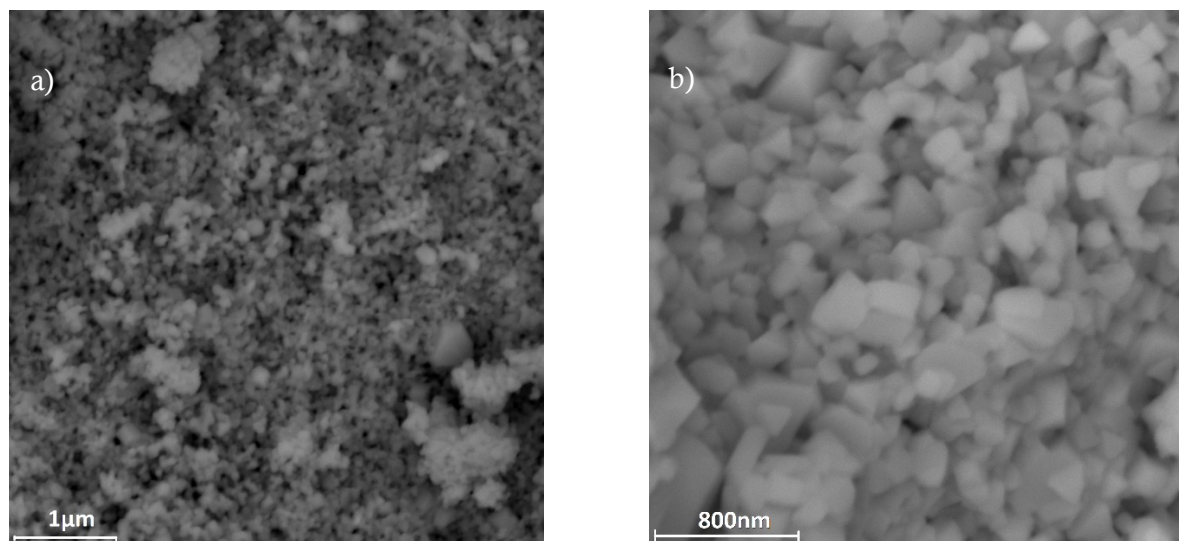


Figura 5.29: Immagini SEM di NMC 111 calcinato per 12 ore in aria alle temperature di a) 800 °C e b) 850 °C

Le distribuzioni delle dimensioni sono diversificate, con errori relativi percentuali⁵ compresi tra un minimo di 14.9 %, quindi con una distribuzione stretta delle dimensioni, e un massimo di 31.9 %.

II. NMC 532

Per il NMC 532 la variazione della risposta è risultata statisticamente rilevante e i fattori più influenti sono indicati nella Figura 5.30.

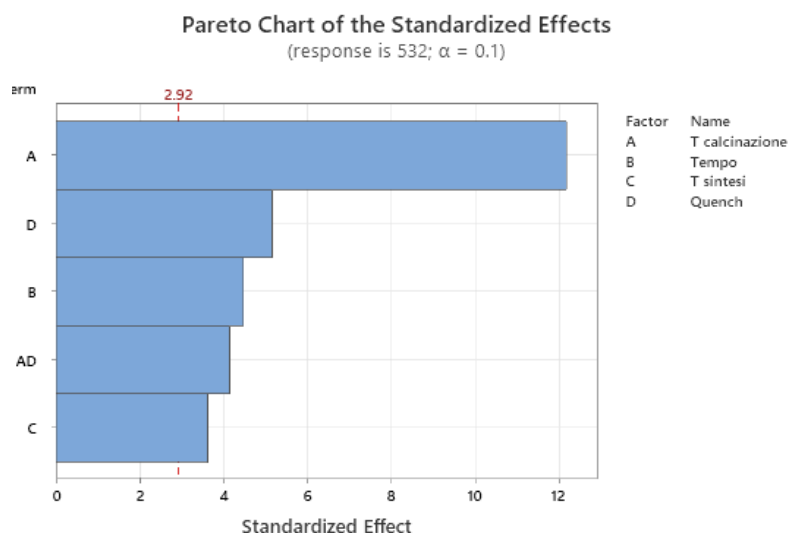


Figura 5.30: Diagramma di Pareto riguardo la dipendenza della variazione delle dimensioni delle particelle primarie per NMC 532. T sintesi si riferisce alla fase dell'acqua durante la sintesi del precursore

⁵ L'errore relativo è definito come il rapporto tra la deviazione standard e il valore medio delle misurazioni

Tutti i quattro fattori principali influenzano la risposta, con particolare rilevanza per la temperatura di calcinazione.

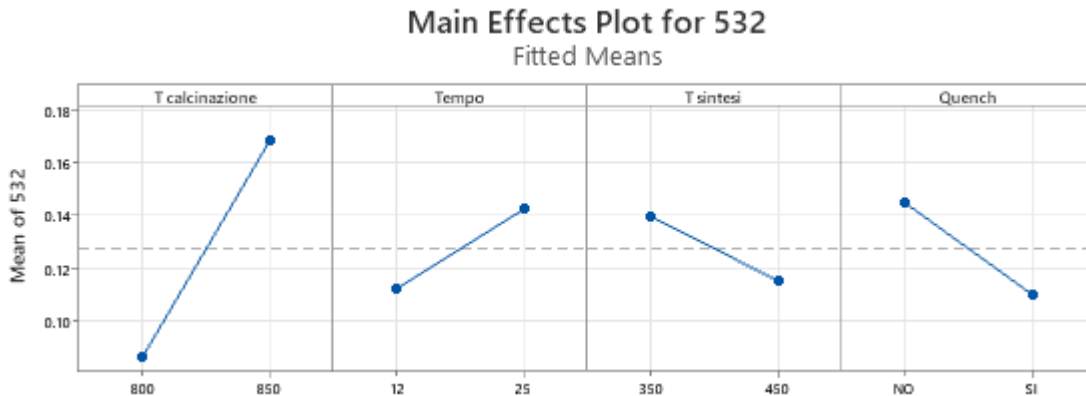


Figura 5.31: Effetto dei singoli fattori sulla risposta

Lo step del trattamento termico è determinante sulle dimensioni delle particelle primarie: la fase dell'acqua di sintesi del precursore, nonostante abbia un'influenza sulla risposta, è minoritaria rispetto ai parametri relativi alla calcinazione. L'effetto dell'interazione tra temperatura di calcinazione e velocità di raffreddamento, mostrato in Figura 5.32, è più evidente per calcinazioni effettuate a 850 °C.

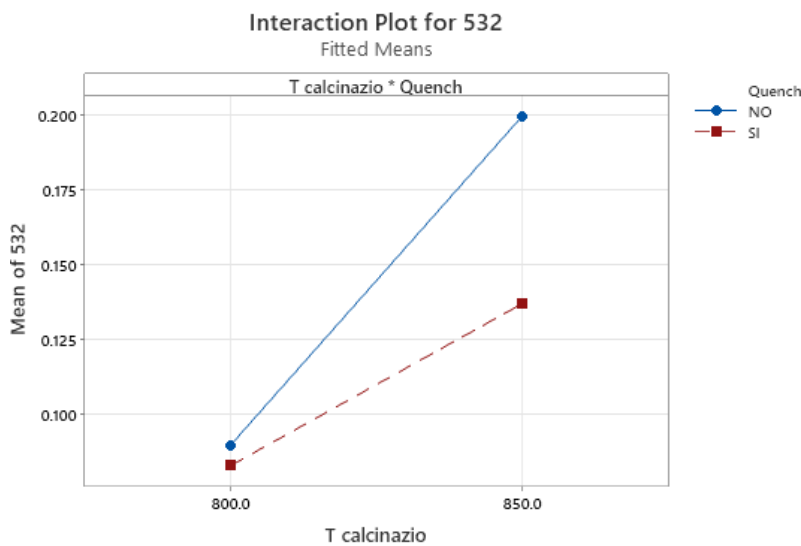


Figura 5.32: Impatto dell'interazione tra temperatura di calcinazione e velocità di raffreddamento sulla dimensione delle particelle primarie per NMC 532

La distribuzione delle dimensioni è omogenea per tutti i prodotti, in generale più stretta rispetto ai campioni di NMC 111; gli errori relativi sono compresi tra il 14 % e il 23.8 %, con un unico caso in cui si arriva al 27.6 %.

III. NMC 622

Anche per NMC 622 la calcinazione e i parametri ad essa legata hanno la maggior influenza sulle dimensioni delle particelle primarie ad esclusione, in questo caso, della velocità di raffreddamento come si può notare nel diagramma di Pareto in Figura 5.33.

A causa di *alias* legati a diversi fattori e combinazioni di fattori non è stato possibile ricavare i contributi di ogni singolo parametro sulla risposta, anche se sia dai risultati riportati in Tabella 5.5 sia dalle immagini al microscopio elettronico a scansione risulta evidente la dipendenza dalla temperatura di calcinazione: con il suo aumento diventano nettamente maggiori le dimensioni delle particelle primarie. In Figura 5.34 viene mostrato come dopo il trattamento a 850 °C le singole particelle siano distinguibili al SEM (122 ± 18 nm), mentre risultano di dimensioni nettamente inferiori dopo la calcinazione a 800 °C (82 ± 14 nm).

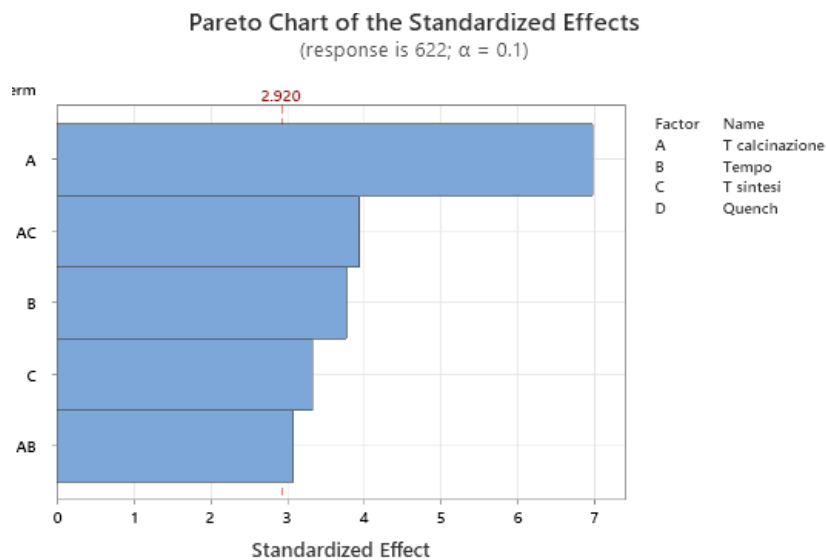


Figura 5.33: Diagramma di Pareto riguardo la dipendenza della variazione delle dimensioni delle particelle primarie per NMC 622

La distribuzione delle dimensioni è simile a quella di NMC 532, con gli errori relativi che variano tra 14.8 % e 20.2 % con un unico valore che raggiunge il 25.4 %.

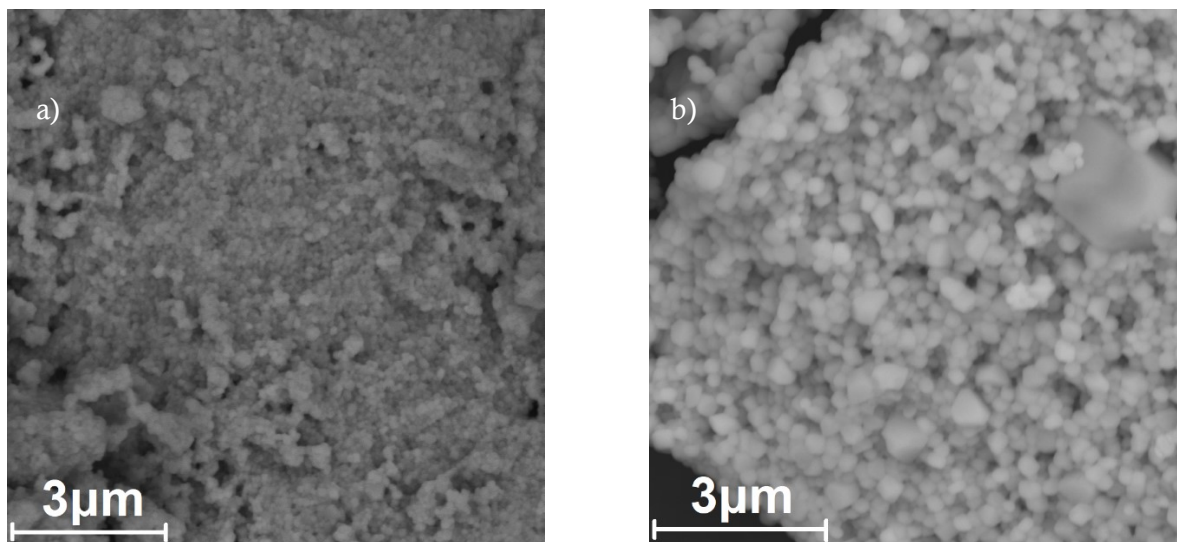


Figura 5.34: Confronto tra le particelle primarie di NMC 622 nel caso di calcinazione effettuata a) a 800 °C oppure b) a 850 °C

Prendendo in considerazione NMC 622 e confrontando tra loro i risultati dei due Design si nota come per questo materiale una temperatura di calcinazione maggiore determini un aumento delle dimensioni medie delle particelle primarie ma allo stesso tempo un aumento del mescolamento degli ioni Ni^{2+} e Li^+ . Dal punto di vista delle prestazioni elettrochimiche è necessario avere un materiale con un'adeguata struttura lamellare, in modo tale da non compromettere la mobilità degli ioni litio all'interno del reticolo, ma caratterizzato da particelle primarie di dimensioni adeguate per una veloce diffusione del litio e per la formazione non eccessivamente estesa dello strato del SEI

5.3 Ottimizzazione strutturale di $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$

Come descritto nel Paragrafo 1.2 la ricerca sta puntando a di aumentare il tenore di nichel per lo sviluppo di materiali NMC di nuova generazione dato il costo di estrazione e produzione inferiore rispetto al cobalto¹² e anche a causa della maggiore capacità specifica ottenibile dalle celle. Considerando il miglioramento associato al disordine strutturale risultato dallo studio di NMC 622 nel Paragrafo 5.2.4, è stata condotta l'analisi di questo materiale programmando una nuova serie di esperimenti con un secondo Design of Experiment.

È stato aggiunto un nuovo livello per la temperatura di calcinazione: oltre a 850 °C e 800 °C è stata effettuata anche la calcinazione a 750 °C. Per questo blocco di esperimenti si è utilizzato il Design *full-factorial* ottenendo una serie da 24 test, ridotti a 16 in seguito all'utilizzo della funzione di ottimizzazione del Design. Al parametro di risposta precedentemente utilizzato per valutare la struttura cristallografica (rapporto degli integrali dei riflessi 003 e 104), è stato aggiunto un secondo responso quantitativo, ovvero la percentuale relativa del *cation mixing* ricavata grazie al Rietveld

refinement. In questo modo è stato possibile anche correlare i due parametri e verificare che il rapporto tra i riflessi rispecchiasse l'andamento del *cation mixing*.

Tabella 5.6: Condizioni di sintesi per NMC 622 e corrispettivi valori delle risposte inerenti al disordine strutturale

Calcinazione, °C	Fase acqua di sintesi	Tempo di calcinazione, h	Quench	$\frac{A_{003}}{A_{104}}$	Cation mixing, %
850	Subcritica	12	SI	1.01	7.92
850	Supercritica	12	NO	0.98	7.74
850	Subcritica	25	NO	0.82	6.50
850	Supercritica	25	SI	0.90	8.57
800	Supercritica	25	NO	1.12	4.71
800	Subcritica	12	NO	1.08	5.82
800	Supercritica	12	SI	1.14	5.12
800	Subcritica	25	SI	1.09	7.81
750	Supercritica	25	SI	1.16	5.15
750	Subcritica	25	NO	1.08	5.51
750	Supercritica	12	NO	1.19	4.19
750	Subcritica	25	SI	1.14	6.29
750	Subcritica	12	NO	1.23	4.20
750	Supercritica	25	NO	1.22	3.87
800	Subcritica	25	NO	1.12	6.67
850	Supercritica	25	NO	0.89	8.17

In Tabella 5.6 sono riportate le condizioni sperimentali delle sintesi e i valori di risposta del DoE.

I. *Cation mixing*: rapporto tra i riflessi 003 e 104

L'analisi del primo Design of Experiment che è stato effettuato ha evidenziato che la diminuzione della temperatura di calcinazione e del disordine strutturale in NMC 622 sono proporzionali: i dati raccolti dalle calcinazioni a 750 °C confermano questo andamento con un valore del rapporto tra i riflessi (003) e (104) minimo calcolato di 1.08 e un massimo di 1.23, quest'ultimo simile ai valori di NMC 111 calcinati a 850 °C (Tabella 5.3). Il diagramma di Pareto in Figura 5.35 conferma la dipendenza dalla temperatura di calcinazione, che risulta essere il parametro più influente.

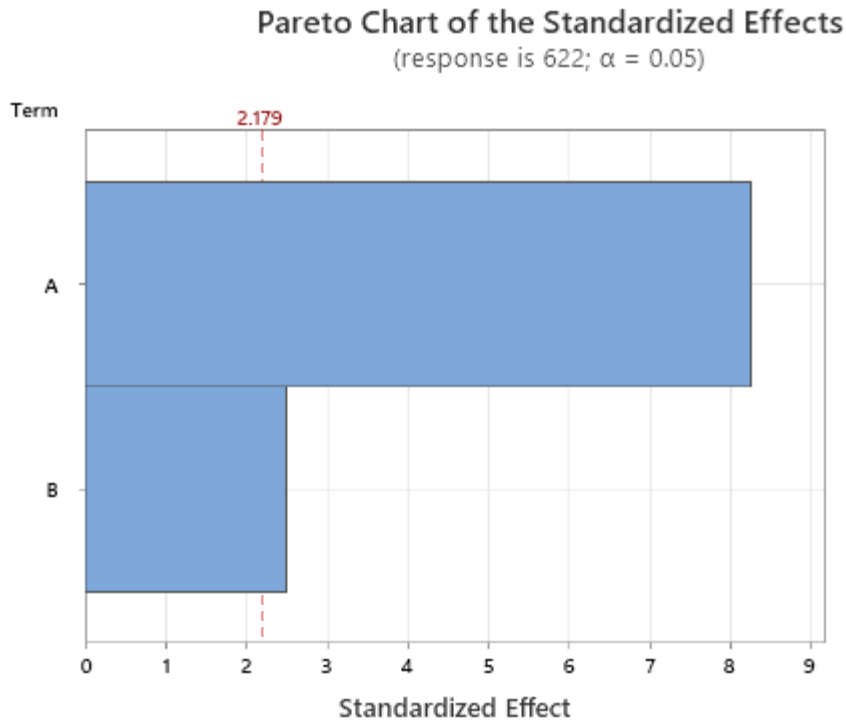


Figura 5.35: Diagramma di Pareto per le sintesi di NMC 622; il fattore A è la temperatura di calcinazione, mentre il fattore B è il tempo di calcinazione

Oltre alla temperatura, anche il tempo di calcinazione svolge un ruolo nel *cation mixing*, in particolare, osservando gli effetti sulla risposta di ogni singolo fattore, si nota come aumentando il tempo aumenti il disordine strutturale, mentre, come previsto, a più basse temperature di calcinazione aumenta il rapporto dei due riflessi (Figura 5.36).

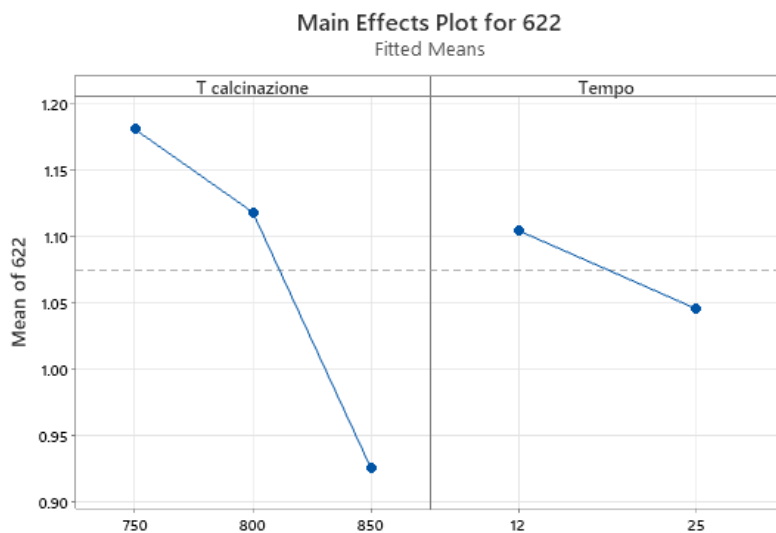


Figura 5.36: Effetti dei singoli fattori significativi sul rapporto tra i riflessi 003 e 104

II. *Cation mixing*: Rietveld refinement

Il dato percentuale ricavato dal Rietveld refinement è quantitativo, a differenza del rapporto delle aree sottese ai riflessi che, seppur più accessibile, è un dato qualitativo. Con la percentuale di

mescolamento si determina la quantità di Ni^{2+} che è posizionato all'interno del piano degli ioni Li^+ e viceversa, in quanto è possibile discriminare sia le posizioni degli atomi che l'occupazione delle posizioni nel reticolo.

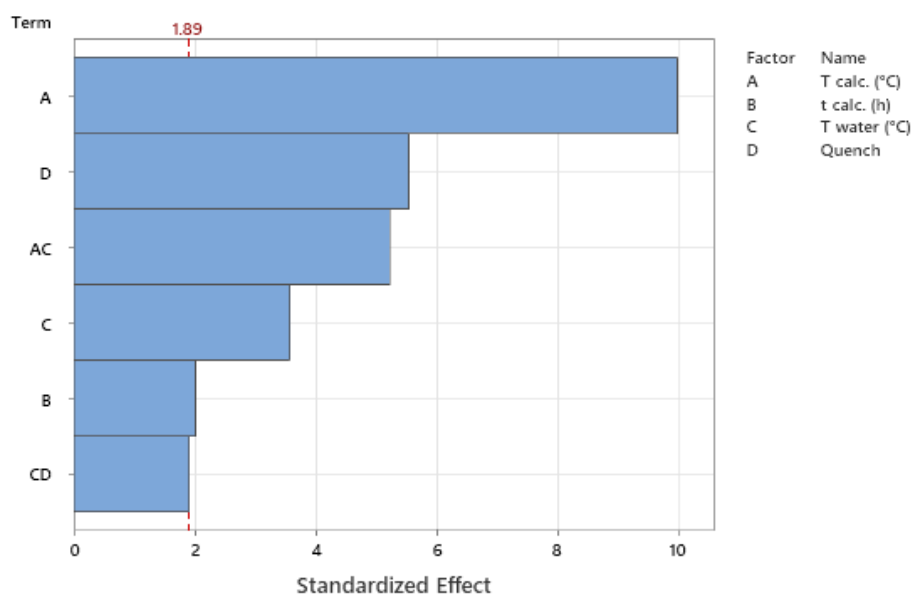


Figura 5.37: Diagramma di Pareto ($\alpha=0.1$) per NMC 622 riguardo la dipendenza del cation mixing rispetto ai fattori

Dal diagramma di Pareto (Figura 5.37) è emerso come la risposta non dipendesse solo da tempo e temperatura di calcinazione, ma anche da altri fattori, includendo il raffreddamento dopo il trattamento termico e la temperatura dell'acqua di sintesi del precursore: sono stati confermati gli andamenti del disordine strutturale valutato con il rapporto tra i riflessi (003) e (104) sia rispetto alla temperatura che rispetto al tempo di calcinazione ed è emerso come il mescolamento dei cationi venga ridotto utilizzando il precursore sintetizzato in acqua supercritica e permettendo al materiale calcinato di raffreddarsi lentamente (Figura 5.38).

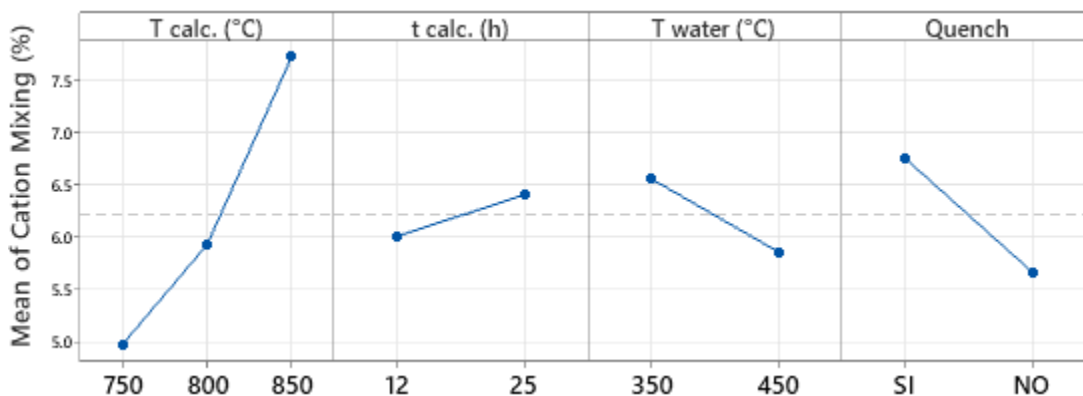


Figura 5.38: Effetto sul cation mixing dei singoli fattori per NMC 622

Le condizioni favorevoli all'abbassamento del *cation mixing* sono state confermate anche dallo studio delle interazioni tra fattori mostrate in Figura 5.39: nell'interazione tra la temperatura di calcinazione e l'acqua di sintesi, si nota come l'utilizzo di acqua supercritica nel precursore

favorisca un abbassamento del disordine strutturale. Il *cation mixing* ha un andamento analogo nel caso in cui dopo la calcinazione si effettua un raffreddamento lento.

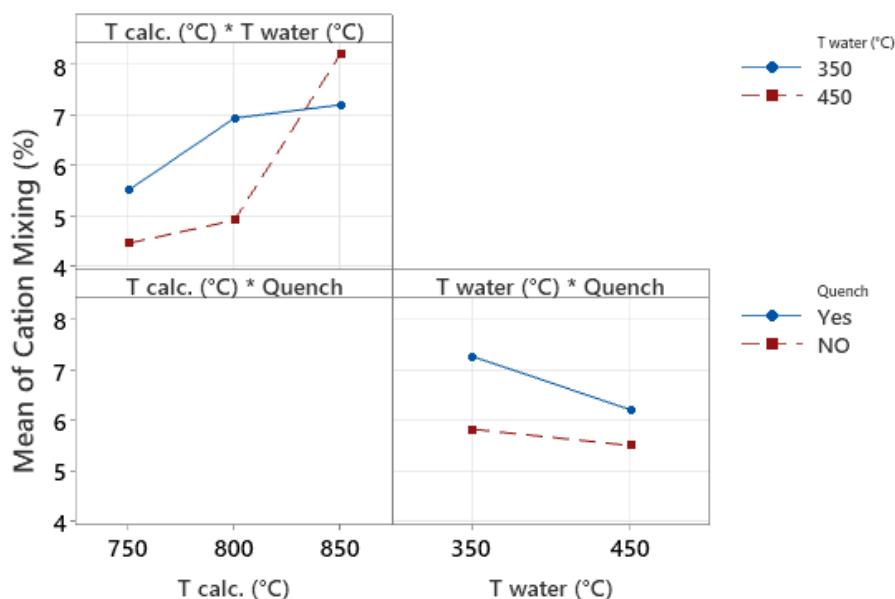


Figura 5.39: Effetto sul cation mixing delle interazioni tra fattori per NMC 622

Questo approfondimento su NMC 622 ha permesso di studiare meglio l'andamento del disordine strutturale e concludere che, con il trattamento a 750 °C, la struttura del materiale presenta una *cation mixing* minore rispetto alle calcinazioni a temperature maggiori. Grazie alla più netta separazione spaziale degli ioni Ni^{2+} e Li^+ nel reticolo la mobilità degli ioni litio nelle fasi di carica e scarica in una cella elettrochimica è migliore, tuttavia, in base ai dati del paragrafo precedente, una minor temperatura di calcinazione determina una dimensione media minore delle particelle primarie, che potrebbe essere associata alla formazione di una estesa interfase tra catodo ed elettrolita: l'andamento è confermato dalle immagini al microscopio elettronico a trasmissione che hanno permesso di definire che le particelle primarie a 750 °C (64 ± 14 nm) hanno una dimensione minore di quelle a 800 °C (126 ± 25 nm) (Figura 5.40).

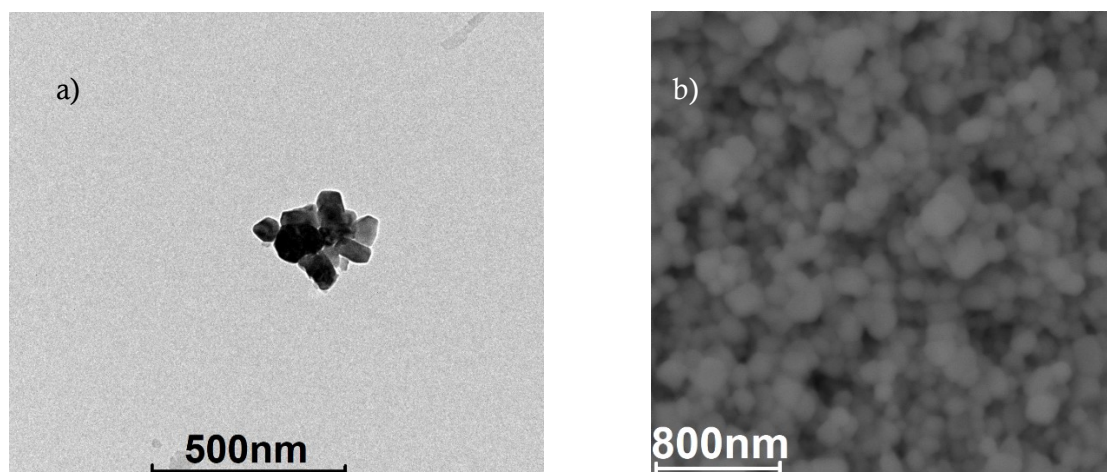


Figura 5.40: Confronto tra le dimensioni delle particelle primarie di NMC 622 calcinati a) a 750 °C e b) a 850 °C

5.4 Sintesi da materie prime recuperate: NMC 111 da *black mass*

L'introduzione di nichel e manganese all'interno del materiale catodico di tipo LCO per formare NMC ha abbassato i costi di estrazione e quindi, complessivamente, della produzione delle batterie basate su questa chimica: nell'ottica del passaggio da un'economia di tipo lineare, in cui i prodotti finiti vengono ottenuti da materie prime estratte, ad un'economia di tipo circolare, in cui le materie prime sono ottenute da materie di scarto di altre lavorazioni, sono stati effettuati test di sintesi di NMC 111 utilizzando come precursore della *black mass* fornita da Circular Materials srl. La *black mass* è una soluzione contenente i tre metalli di transizione provenienti da un processo di lisciviazione, ossia di recupero di materiali catodici a partire da batterie a ioni di litio esauste. La soluzione fornita dall'azienda contiene quindi, oltre ai tre metalli di transizione, anche impurezze derivanti dal processo di recupero o contenute precedentemente nelle celle elettrochimiche.

In base all'esperienza con NMC 622 (Paragrafo 5.2) l'utilizzo di acqua supercritica svolge un ruolo rilevante nell'abbassamento del *cation mixing*, di conseguenza è stata utilizzata in questa sintesi. Le stechiometrie dei tre metalli sono state corrette in base alla stechiometria 111 utilizzando come riferimento l'analisi XRF⁶; nell'impianto è stata utilizzata KOH 1 M, per mantenere la base in largo eccesso, e insieme all'acqua è stata immessa anche H₂O₂ 0.5 M per rendere l'ambiente più ossidante ed essere certi che lo stato di ossidazione finale dei metalli sia quello desiderato, ossia +2.

Le analisi XRF effettuate sul surnatante (pH finale pari a 12.7), confermano l'abbattimento dei tre metalli (concentrazioni: nichel 17.4 ppm, manganese 9.5 ppm e cobalto 0.6 ppm), e confermano la stechiometria corretta del precursore (frazioni molari: 0.37 nichel, 0.29 manganese e 0.34 cobalto).

Sul precursore è stata effettuata una misura XRD per verificare le fasi presenti e il diffrattogramma è riportato in Figura 5.41.

⁶ Le concentrazioni iniziali nella *black mass* erano di: 4103 ppm di nichel, 2997 ppm di manganese e 7055 ppm di cobalto

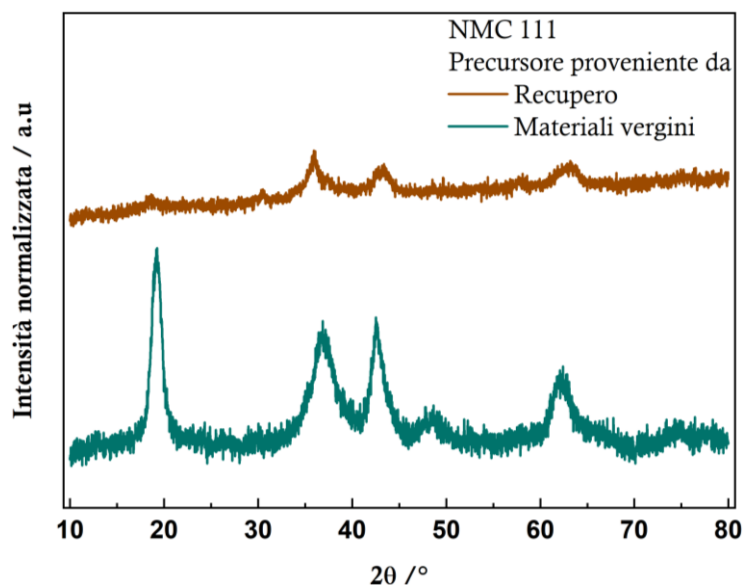


Figura 5.41: Confronto tra i diffrattogrammi di precursori di NMC 111 sintetizzati in acqua supercritica con *black mass* e con i solfati dei metalli

Si può notare come nel precursore derivante da *black mass* sia presente quasi solamente la fase di ossido, mentre la fase di idrossido sia quasi totalmente assente, come si può notare dal riflesso a 19.2° che è quasi del tutto assente. Questo è dovuto in parte all'impiego di acqua supercritica che, come visto anche in precedenza, promuove la formazione dell'ossido a discapito dell'idrossido.

Per la calcinazione è stata scelta la temperatura di 850°C , che per il NMC 111 ha permesso di ottenere i rapporti tra i riflessi 003 e 104 maggiori, per un tempo di 12 ore. In seguito ad analisi ICP-OES eseguite dall'azienda, il contenuto di litio residuo nella *black mass* è risultato essere di circa il 3 % atomico. Di conseguenza, il precursore è stato miscelato a diverse quantità di LiOH in modo tale da osservare il cambiamento strutturale in base al tenore di litio nel materiale finale. Sono state fatte tre aggiunte, ottenendo una stechiometria tra litio e metalli di transizione rispettivamente di 0.95:1, 1:1 e 1.05:1 in moli. Generalmente prima del trattamento termico si miscela il litio con un eccesso del 5 % atomico rispetto ai metalli poiché alle alte temperature necessarie per la calcinazione

In Figura 5.42 sono confrontati i pattern di diffrazione dei tre materiali calcinati con diverse aggiunte di LiOH.

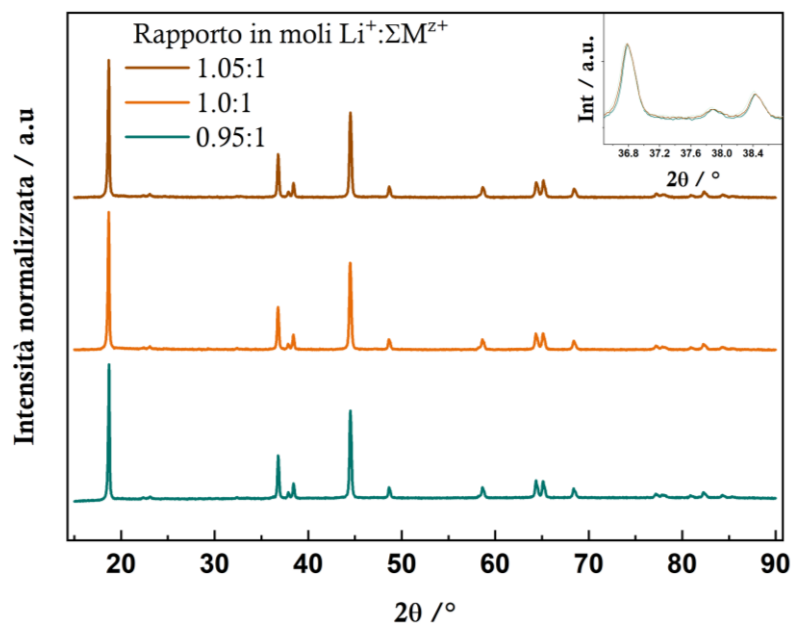


Figura 5.42: Diffratogrammi di NMC 111 sintetizzato con materiali di recupero e calcinato con diverse aggiunte di $LiOH$

La struttura lamellare di NMC 111 risulta ben definita con una netta separazione delle coppie 006/012 e 018/110; i rapporti tra le aree sottese ai riflessi 003 e 104 aumentano con la quantità di litio aggiunta, in particolare il rapporto ha un valore di 1.09 con la stechiometria 0.95:1, di 1.11 con la stechiometria 1:1 e di 1.21 con la stechiometria 1.05:1. L'andamento conferma il fatto che i precursori sono composti da fasi con una percentuale trascurabile di litio, in quanto la condizione ottimale è stata raggiunta con l'ultima stechiometria analoga a quella utilizzata nelle sintesi con materiali vergini.

Nonostante la sospensione iniziale sia stata sottoposta a centrifugazione per eliminare le impurezze, si nota sia la presenza di un riflesso a 23.1° , derivante dalla *black mass* utilizzata: che è riconducibile alla presenza di sottoprodotti a base di zolfo derivante dal processo di lisciviazione. Nonostante la bassa intensità è possibile che le prestazioni elettrochimiche siano influenzate negativamente dalla sua presenza, come sarà spiegato nel Paragrafo 5.5.

5.5 Prestazioni elettrochimiche

Nei test elettrochimici sono state effettuate delle prove galvanostatiche per testare il comportamento dei materiali a diverse intensità di corrente e conseguentemente a diverse velocità di carica o di scarica. Le prove sono state effettuate compiendo cinque cicli completi per ciascuna velocità in ordine crescente (C/10, C/2, 1C e 2C) concludendo con cinque cicli alla velocità minore. In alcuni casi, dopo i 25 cicli standard, è stato continuato il test solo alla velocità di C/10 per verificare la stabilità del materiale. In ogni caso, il *mass loading* di tutte le celle testa è compreso

tra 2 e 4 mg cm⁻². Il *mass loading* è la massa di materiale attivo per unità di superficie dell'elettrodo, in particolare maggiore è la quantità di materiale attivo e maggiore è la densità di energia raggiungibile dalla cella. Con l'aumentare della quantità di materiale aumenta tuttavia lo spessore dell'elettrodo e quindi per motivi legati alla cinetica di diffusione del litio all'interno dell'elettrodo le celle con *mass loading* maggiori possono essere caratterizzate da capacità minori.

I. NMC 111

Il test è stato effettuato sul miglior campione di NMC 111 ottenuto dai solfati dei tre metalli: il materiale, il cui precursore è stato sintetizzato in acqua subcritica, è stato calcinato a 800 °C per 12 ore con un successivo raffreddamento lento e il rapporto tra i riflessi riportato in Tabella 5.3 è di 1.40. Il valore del *cation mixing* indica un materiale che sia per quanto riguarda la definizione della struttura lamellare sia per quanto riguarda il basso mescolamento tra Ni²⁺ e Li⁺ possiede le caratteristiche ricercate.

La cella che fa utilizzo di questo campione mostra una elevata capacità specifica, sia a C/10 (127 mAh g⁻¹) che a 2C (110 mAh g⁻¹) e come si vede in Figura 5.43 grazie all'ottima struttura i cicli sono reversibili, in particolare dopo i primi cicli di carica e scarica a bassa velocità che hanno portato alla formazione del SEI e del CEI non si riscontrano andamenti anomali.

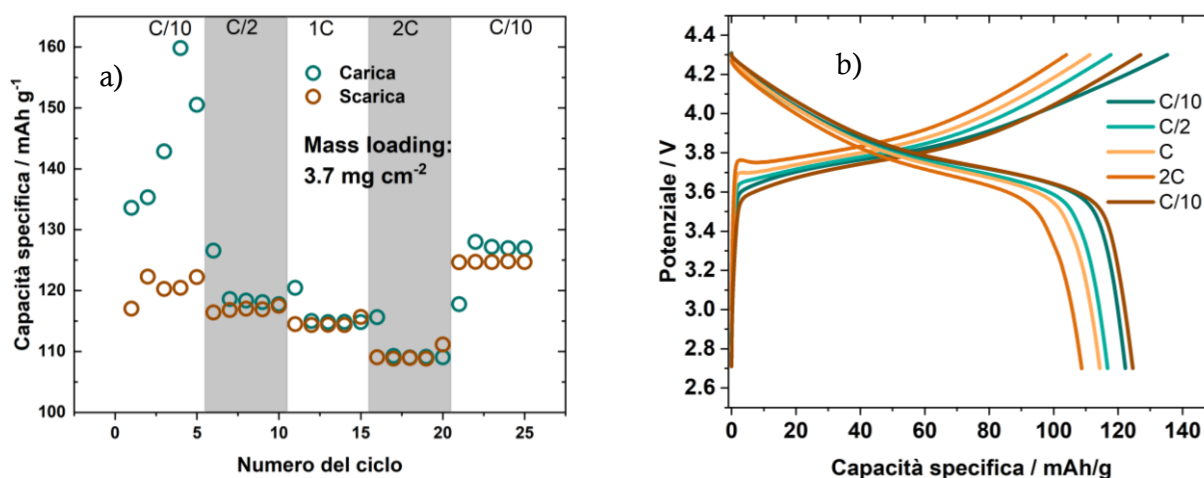


Figura 5.43: Prove galvanostatiche su NMC 111 in cui sono riportati a) i valori di capacità specifica in carica e scarica per ogni ciclo e b) le curve di carica e scarica per ogni velocità

Le ottime prestazioni di questo materiale sono evidenti dalla Figura 5.43 dove si mostra la perdita di capacità con l'aumento della velocità di scarica: un abbassamento della capacità specifica è prevedibile con l'aumento della velocità di carica o scarica, poiché si concede un minor intervallo di tempo agli ioni litio per migrare verso tra gli elettrodi; in questo materiale la perdita di capacità passando da C/10 a 2C è molto bassa se confrontata ai materiali che seguono. Le prove a lungo termine di ciclaggio hanno confermato la qualità del materiale che ha dimostrato di poter lavorare

in condizioni di reversibilità mantenendo un'efficienza Coulombica poco al di sotto del 100 % per cento cicli come si può vedere dalla Figura 5.44.

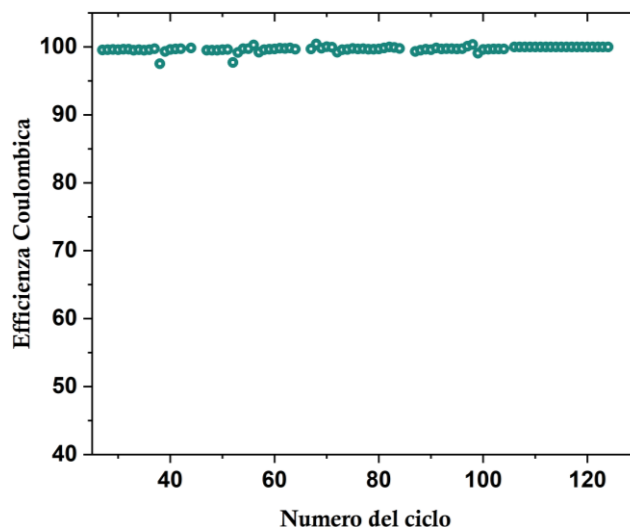


Figura 5.44: Andamento dell'efficienza Coulombica per cento cicli a 1C per NMC 111

Sono stati effettuati anche test su NMC 111 sintetizzato con materiali recuperati da batterie a ioni di litio esauste. L'applicazione dei materiali prodotti ha avuto esito positivo visto che sono state prodotte delle celle in grado di effettuare dei cicli di carica e scarica completi e con alte efficienze Coulombiche a C/10. In Figura 5.45 è presente un confronto tra le curve di carica e scarica di tre NMC 111: prima della calcinazione, come descritto in precedenza, sono state aggiunte diverse quantità di litio al precursore; i tre materiali calcinati sono stati testati ciascuno con più celle per garantire la ripetibilità.

Le prestazioni elettrochimiche dipendono fortemente dalla qualità della struttura del materiale; nel confronto in Figura 5.45 si nota come, al crescere della quantità di litio utilizzata aumenta anche la capacità specifica massima raggiunta a C/10: si parte dal minimo raggiunto di 21 mAh g^{-1} nel materiale con rapporto molare litio-metalli di 0.95:1 arrivando a 46 mAh g^{-1} in quello con un rapporto molare litio-metalli di 1.05:1, seguendo quindi l'andamento del rapporto dei riflessi 003 e 104 indagato nel paragrafo precedente. Il basso valore delle capacità può essere causato dalle impurezze contenute nel materiale in seguito al processo di leaching e che non è stato possibile rimuovere. Le ripetizioni hanno confermato questi valori di capacità specifiche.

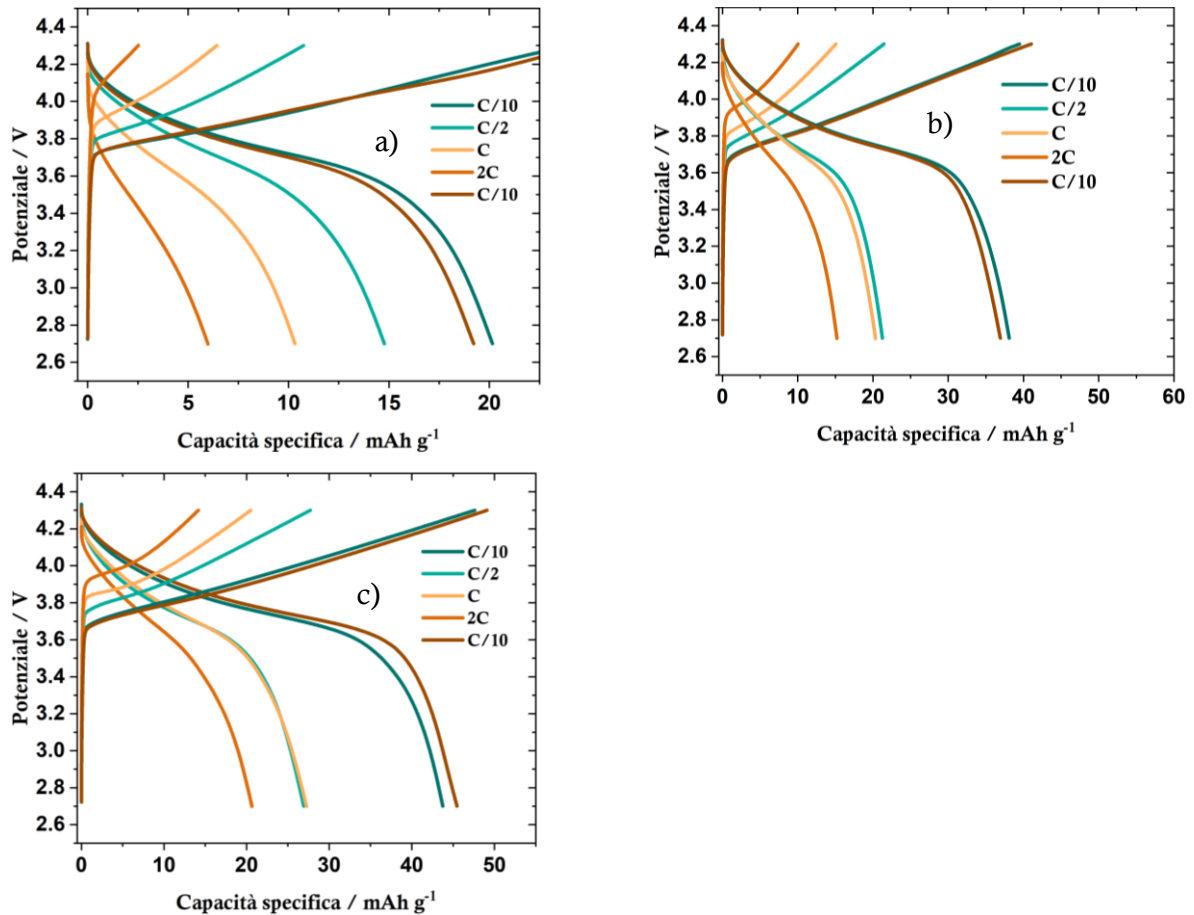


Figura 5.45: Curve di carica e scarica per NMC 111 sintetizzato con materiali di recupero. Il rapporto molare tra litio e metalli di transizione è di a) 0.95:1, b) 1:1 e c) 1.05:1

I materiali hanno mostrato un comportamento reversibile ai cicli di carica e scarica, in particolare dal calcolo dell'efficienza Coulombica è emerso come la capacità specifica in carica e scarica venga mantenuta anche per un alto numero di cicli di lavoro a C/10 (Figura 5.46).

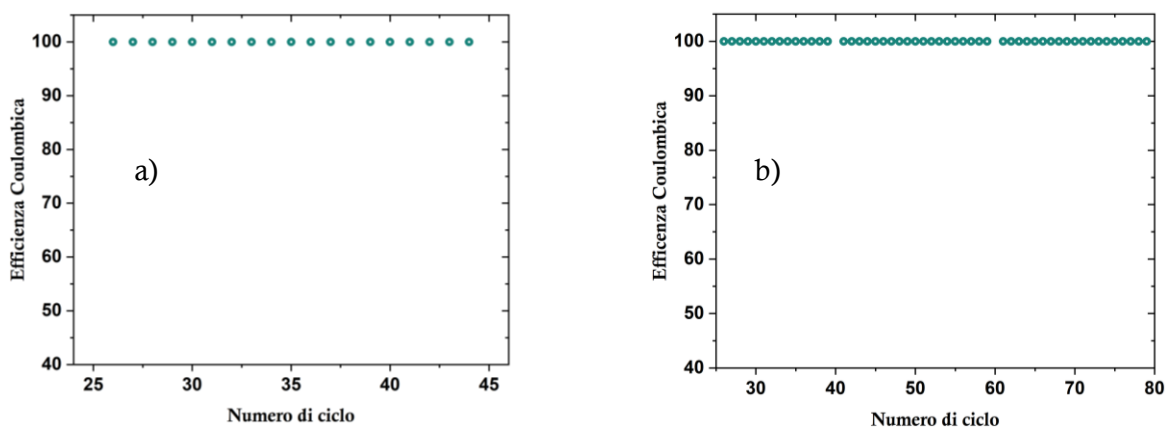


Figura 5.46: Andamento dell'efficienza Coulombica per NMC 111 sintetizzato con materiali di recupero utilizzando un rapporto molare di litio-metallo di a) 0.95:1 e b) 1:1

I primi cicli di carica e scarica sono caratterizzati dalla formazione delle interfacce tra elettrodo ed elettrolita motivo per cui lo scambio di litio tra elettrodi è in parte irreversibile e parte della carica

viene persa a causa di reazioni a carico del litio stesso. Il calcolo della capacità differenziale (Figura 5.47) in funzione del potenziale dà indicazioni sui processi di ossidazione e riduzione: in particolare i picchi riferiti a questi due processi sono definiti.

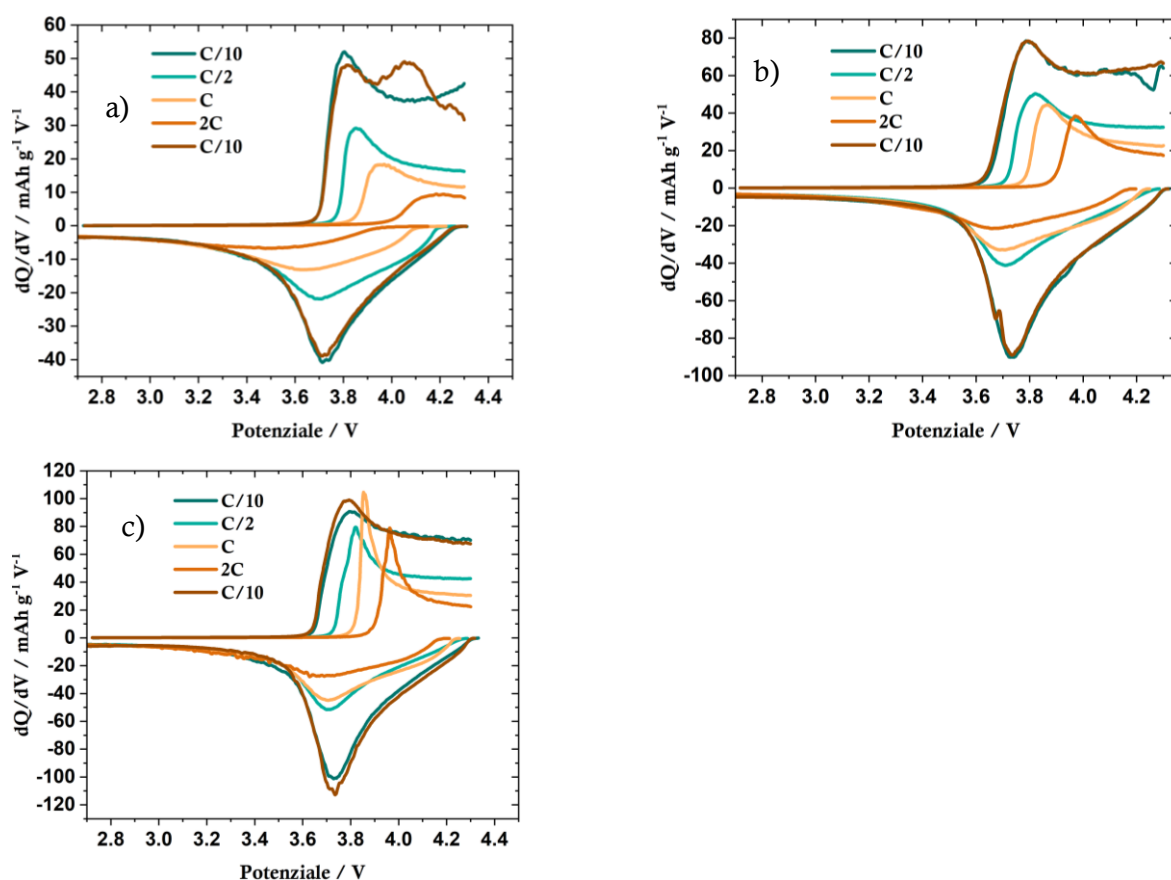


Figura 5.47: Grafici per NMC 111 delle capacità differenziali. Gli NMC 111 sono stati calcinati con diverse quantità di litio, in particolare il rapporto litio-metalli è di a) 0.95:1, b) 1:1, c) 1.05:1

II. NMC 532

Per NMC 532 sono stati effettuati tre test in cui sono stati provati I) un materiale calcinato a 800 °C per 12 ore il cui precursore è stato sintetizzato in acqua subcritica (003/104 = 1.17), II) un materiale calcinato a 850 °C per 25 ore dallo stesso precursore (003/104 = 1.11) e III) un materiale calcinato a 800 °C per 25 ore il cui precursore è stato sintetizzato in acqua supercritica (003/104 = 1.11).

Anche in questo caso le capacità specifiche ottenute rispecchiano l'andamento del disordine strutturale, in particolare la capacità specifica maggiore è stata registrata nella cella con il materiale catodico con il *cation mixing* minore. In Figura 5.47 si può vedere il confronto tra i tre materiali e osservare il divario tra le capacità, che assumono valori massimi di (a) 107 mAh g⁻¹, (b) 75 mAh g⁻¹, e (c) 56 mAh g⁻¹, causato dalla migliore struttura.

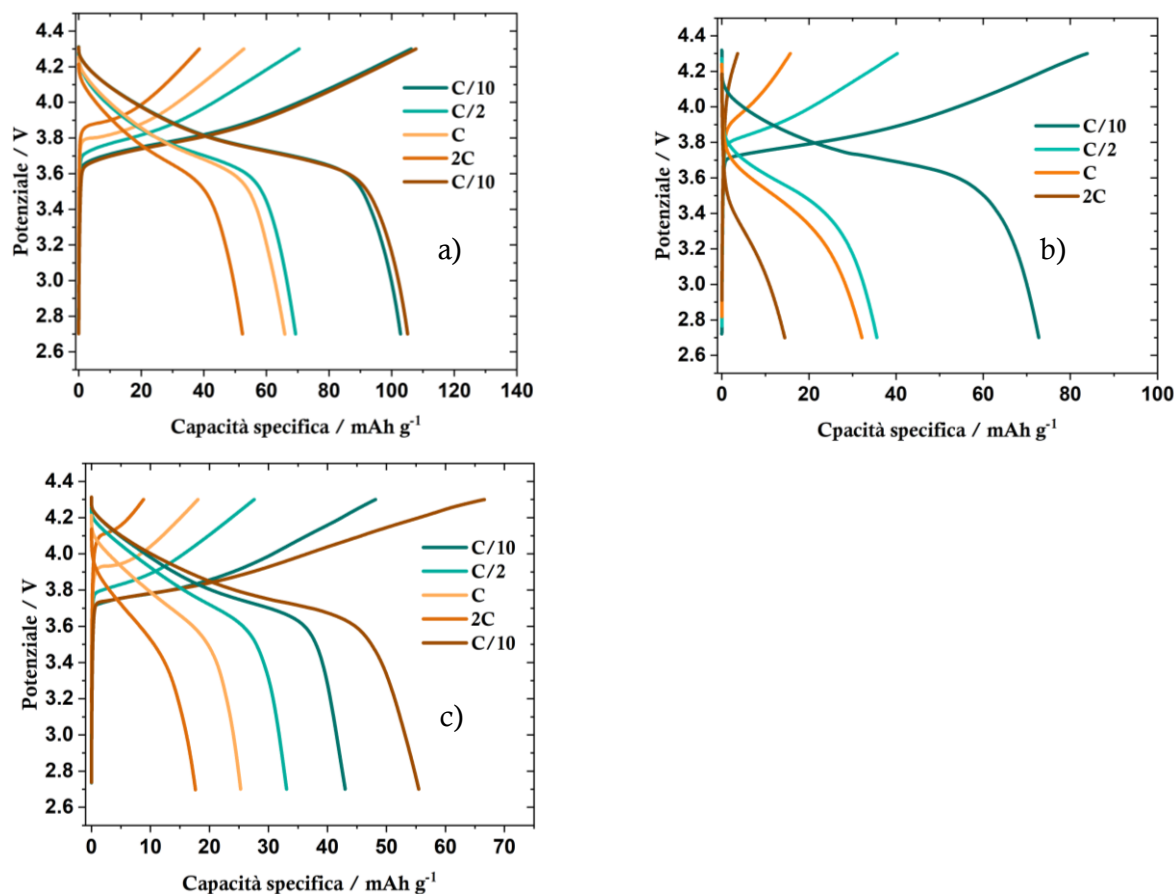


Figura 5.47: Curve di carica e scarica per NMC 532: a) sintesi del precursore in acqua subcritica, calcinazione a 800 °C per 12 ore; b) sintesi del precursore in acqua supercritica, calcinazione a 800 °C per 25 ore; c) sintesi del precursore in acqua subcritica, calcinazione a 800 °C per 25 ore

I due materiali aventi un rapporto tra i riflessi pari a 1.11 hanno capacità diverse anche a basse velocità: questo può essere causato da un diverso *mass loading*. In questo caso in riferimento alla Figura 5.47 il materiale *b* ha un *mass loading* di 2.2 mg cm⁻², mentre *c* di 3.5 mg cm⁻²; il materiale *a* è caratterizzato da un *cation mixing* inferiore agli altri due e nonostante un *mass loading* di 3.1 mg cm⁻² raggiunge capacità specifiche molto maggiori.

Su un alto numero di cicli le celle hanno mostrato la capacità di lavorare in modo reversibile mantenendo un'efficienza Coulombica sempre maggiore del 99.9 %.

III. NMC 622

I test sono stati effettuati su due materiali calcinati entrambi per 12 ore a 750 °C per minimizzare il disordine strutturale ma con la differenza che i precursori sono stati sintetizzati con fasi diverse dell'acqua: da quello sintetizzato in fase subcritica è stato prodotto un materiale con un rapporto dei riflessi pari a 1.23, mentre dal precursore sintetizzato in fase supercritica il materiale calcinato ha un rapporto dei riflessi pari a 1.19: il primo materiale è caratterizzato da un *cation mixing* lievemente inferiore al secondo.

Dal confronto dei cicli di carica e scarica in Figura 5.48 si nota come il materiale *b* raggiunga capacità specifiche simili ad *a*: questo risultato è in linea con i dati fino ad ora noti, perchè le condizioni di calcinazione sono simili, così la morfologia e anche le dimensioni delle particelle primarie dei due materiali; a livello strutturale il *cation mixing* ha valori molto simili e inoltre in entrambi i casi il *mass loading* è pari a circa 3.0 mg cm^{-2} .

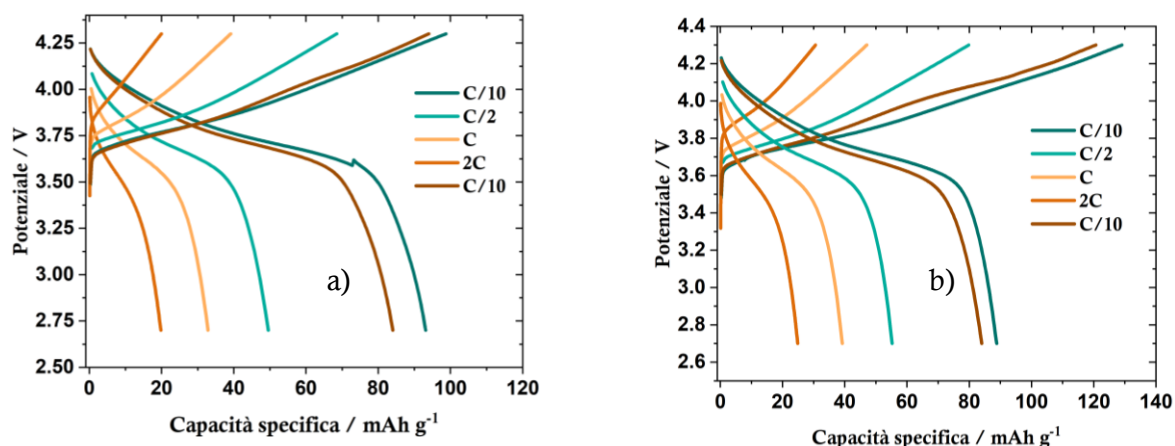


Figura 5.48: Curve di carica e scarica per NMC 622 in cui il campione è stato calcinato da un precursore sintetizzato a) in acqua supercritica, b) in acqua subcritica

In entrambi i casi è avvenuta una parziale perdita di capacità tra il primo ciclo a C/10 e l'ultimo, causato probabilmente da reazioni a carico del litio durante la formazione dell'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita e nei cicli a velocità maggiori.

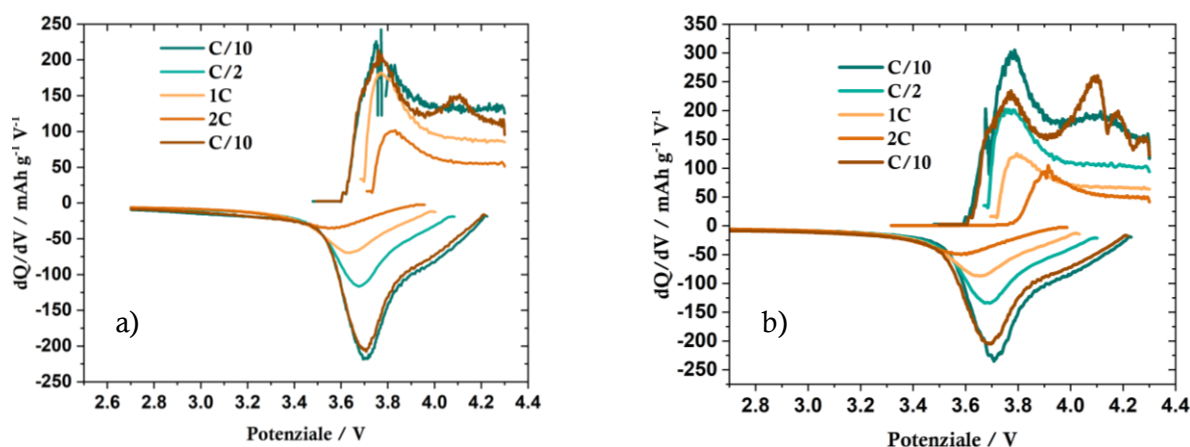


Figura 5.49: Grafici di NMC 622 delle capacità differenziali. I precursori dei materiali sono stati sintetizzati in acqua a) supercritica e b) subcritica

Osservando i grafici della capacità differenziale (Figura 5.49) si notano andamenti anomali per C/10 sia nel caso dei primi cinque cicli sia negli ultimi cinque; nel grafico *b* si nota anche un'irregolarità nella curva a 2C, segno di possibili reazioni a carico dell'elettrolita all'interfaccia con l'elettrodo.

CAPITOLO 6

Conclusioni e prospettive future

In questo lavoro di tesi sono state indagate da un punto di vista statistico e sperimentale le correlazioni presenti tra le caratteristiche strutturali e morfologiche di diverse tipologie di NMC e le variazioni sistematiche dei parametri di processo più rilevanti. Sono state caratterizzate la struttura, la morfologia e le prestazioni elettrochimiche di NMC a diversa stechiometria (NMC 111, 532 e 622): si è evidenziato come il fenomeno del *cation mixing* aumentasse assieme al tenore di nichel, in quanto il rapporto degli integrali dei riflessi 003 e 104 è passato da un massimo di 1.40 per NMC 111, a 1.17 per NMC 532 e 1.14 per NMC 622 a parità di condizioni di processo. La morfologia si è rivelata un aspetto complesso da controllare in quanto dipendente da molti fattori. Le prestazioni elettrochimiche si sono dimostrate fortemente dipendenti dalla definizione della struttura lamellare, passando da una capacità specifica di 127 mAh g⁻¹ per NMC 111 fino a 107 mAh g⁻¹ per NMC 532 e 95 mAh g⁻¹ per NMC 622. In un contesto che punta alla transizione ad un'economia di tipo circolare la CHFS si è dimostrata uno strumento valido, che è in grado di portare alla formazione di materiali catodici funzionanti a partire da materie prime seconde provenienti anche da processi di lisciviazione.

La sintesi del precursore che precede la calcinazione è stata ottimizzata analizzando le variazioni delle fasi presenti in base ai cambiamenti della concentrazione della soluzione di KOH immessa in impianto: è stato possibile confermare che la concentrazione 1 M fosse la molarità sufficiente per ottenere la fase di idrossido dei tre metalli di transizione utilizzando una concentrazione di metalli pari a 0.3 M; l'aggiunta di ammoniaca non ha portato ad un miglioramento nel controllo morfologico del precursore sintetizzato come avviene nella co-precipitazione. La CHFS si è dimostrata uno strumento efficace per la produzione dei precursori in tempi molto minori a parità di quantità prodotto rispetto a metodi discontinui, permettendo di diminuire il tempo di reazione da decine di ore, nel caso della co-precipitazione, a decine di minuti con la modalità continua.

Dallo studio effettuato e grazie al contributo del Design of Experiment è emerso come tra i due stadi della sintesi (produzione dei precursori tramite CHFS e calcinazione) il trattamento termico è il passaggio che maggiormente influenza sia la morfologia che la struttura cristallina del materiale e questa dipendenza cresce con l'aumentare del tenore di nichel.

Lo studio della morfologia, in particolare delle dimensioni delle particelle primarie, effettuato con l'ausilio del Design of Experiment, ha evidenziato come le dimensioni medie siano influenzate sia dallo stadio del trattamento termico sia, in misura minore, dalla fase dell'acqua nell'impianto utilizzato nella sintesi del precursore: la complessità di questa dipendenza ha impedito che venisse

effettuata una sintesi controllando le dimensioni delle particelle primarie, la distribuzione delle dimensioni e l'agglomerazione a particelle secondarie; lo studio della dipendenza tra morfologia e parametri di processo, che permetterebbe l'ottenimento di agglomerati con dimensioni e forme omogenee, è una delle possibili strade da intraprendere per continuare la ricerca.

Il Design of Experiment è stato utilizzato anche per studiare la struttura del materiale: grazie a variazioni sistematiche dei parametri di processo è stato analizzato l'andamento del *cation mixing*, ossia la percentuale di ioni Ni^{2+} disposti all'interno del piano degli ioni Li^+ e viceversa. L'aumento del disordine strutturale è in linea con quello riportato in letteratura, ossia cresce con l'aumento del tenore di nichel: le dimensioni molto simili dei due cationi sono la causa del mescolamento che non avverrebbe nel caso in cui ci fosse una maggiore differenza tra i raggi ionici. È emerso come la calcinazione abbia l'impatto maggiore sulla struttura del materiale. Il trattamento termico effettuato in aria ha dato buoni risultati con NMC 111: per garantire l'elettroneutralità nel materiale ($Li[Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}]O_2$) non è necessario ossidare il nichel perché è presente in rapporto molare 1:1:1 con gli altri metalli di transizione (Ni^{2+} , Co^{3+} e Mn^{4+}); il disordine strutturale è limitato in quanto il tenore di nichel è basso. Con tenori maggiori di nichel, come ad esempio in NMC 532 e NMC 622, il metallo di transizione, per garantire l'elettroneutralità, deve parzialmente ossidarsi a Ni^{3+} . L'aria non possiede un quantitativo sufficiente di agente ossidante per permettere la semireazione $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e^-$ in termini di quantità di Ni^{2+} ossidato, di conseguenza la struttura lamellare non risulta definita in quanto l'eccesso Ni^{2+} , il cui raggio ionico è maggiore di quello di Ni^{3+} , causa distorsioni nella struttura. Nelle calcinazioni in aria il *cation mixing* aumenta poiché la quantità di Ni^{2+} aumenta insieme al tenore di nichel che non viene ossidato. Per risolvere questo problema servirebbe effettuare la calcinazione in ossigeno o in altre atmosfere ossidanti (ad esempio in ozono).

Le prestazioni elettrochimiche sono risultate essere molto influenzate dalla struttura e dal *cation mixing* nei materiali: i massimi valori di capacità specifica crescono tanto più la struttura lamellare risulta definita. I materiali sintetizzati a partire da *black mass* sono stati in grado di effettuare cicli completi di carica e scarica mantenendo un'efficienza coulombica maggiore del 99.9 % anche per un alto numero di cicli; la bassa capacità specifica può essere causata da delle impurezze contenute nel materiale, derivate sia dal processo di sintesi che dalla lisciviazione, che ne compromettono le prestazioni: questo conferma l'importanza della rimozione delle impurità dalla sospensione uscente dall'impianto della CHFS.

Per il NMC 111 sono stati raggiunti dei risultati che si avvicinano ai dati riportati in letteratura. Con metodi come la co-precipitazione, che permettono un buon controllo della struttura e della morfologia del materiale, in letteratura è riportato come con gli NMC possano essere raggiunte capacità specifiche di 160 mAh g^{-1} ²³; con la CHFS, in seguito a una variazione sistematica dei

parametri di processo, sono stati raggiunti i 127 mAh g^{-1} , valore che si abbassa del 14 % a 2C, pur con una limitata capacità di controllo della morfologia. Aumentando il tenore di nichel aumenta di conseguenza anche il disordine strutturale. L'abbassamento delle prestazioni di NMC 532 e NMC 622 è in linea con l'aumento del *cation mixing*: in NMC 532 è stata raggiunta una capacità massima di 107 mAh g^{-1} , mentre con NMC 622 di 95 mAh g^{-1} ; in questi ultimi due casi le riduzioni di capacità specifica sono stati molto significativi, compresi tra il 28 e il 45 % a 2C rispetto al valore riportato a C/10. La riduzione dei valori di capacità specifica è dovuta in gran parte al disordine strutturale, ma anche ad una limitata esplorazione dei parametri sperimentali.

In questo lavoro di tesi è stata svolta un'indagine relativa alla dipendenza tra i parametri del processo di sintesi e la struttura del materiale che ha portato al miglioramento di quest'ultima. Una possibilità di prosecuzione di questo lavoro consiste nell'ottimizzazione nella struttura della cella elettrochimica stessa: una batteria, formata da un elevato numero di celle, è composta da componenti attive, che danno un contributo alla capacità della stessa, e componenti inattive, come ad esempio conduttori elettrici, separatori, solventi e sistemi di chiusura ermetica, che non influiscono sulla capacità ma che costituiscono fino al 50 % del peso delle batterie.⁸⁴ Anche la preparazione del materiale catodico può essere ottimizzata: la preparazione tramite tape casting (Paragrafo 4.5.1) permette la formazione di numerosi spazi vuoti, all'interno del materiale attivo, che costituiscono un ostacolo alla mobilità degli ioni litio; l'applicazione di una pressione meccanica potrebbe diminuire le cavità e le porosità nel materiale: in questo modo si andrebbe a diminuire il volume occupato dal materiale migliorando la mobilità degli ioni litio e ottenendo delle celle con una maggiore densità di energia.

La sintesi idrotermale in flusso continuo si è dimostrata un efficace metodo per produrre i precursori delle diverse tipologie di NMC, permettendo una notevole riduzione del tempo del processo e impiegando solo acqua come solvente. La CHFS è un metodo con molte potenzialità che, se ben sviluppate, possono permettere la produzione di questa classe di materiali in un unico passaggio in impianto (ad esempio aumentando il tempo di reazione da pochi secondi a dieci-quindici minuti), evitando il doppio stadio di sintesi del precursore e successiva calcinazione: un processo di produzione diretta degli NMC permetterebbe quindi un notevole risparmio sia in termini di tempo e conseguentemente in termini di energia poiché verrebbe evitato un trattamento termico della durata anche superiore alla decina di ore.

Bibliografia

- (1) *Recycling of Power Lithium-Ion Batteries: Technology, Equipment, and Policies*; Wiley-VCH: Weinheim, 2023.
- (2) *Regolamento (UE) 2021/1119 Del Parlamento Europeo e Del Consiglio*; 2021.
- (3) *Realizzare il Green Deal europeo - Commissione europea*.
https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_it (accessed 2024-01-29).
- (4) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (5) Tran, M.; Banister, D.; Bishop, J. D. K.; McCulloch, M. D. Realizing the Electric-Vehicle Revolution. *Nat. Clim. Change* **2012**, *2* (5), 328–333. <https://doi.org/10.1038/nclimate1429>.
- (6) *Regulation - 2023/1542 - EN - EUR-Lex*. <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/1542/oj> (accessed 2024-02-16).
- (7) Li, M.; Lu, J.; Chen, Z.; Amine, K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mat.* **2018**, *30* (33), 1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>.
- (8) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mat. Today* **2015**, *18* (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (9) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 16141. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- (10) Mizushima, K.; Jones, P.; Wiseman, P.; Goodenough, J. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Solid State Ionics* **1981**, *3–4*, 171–174. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90077-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90077-1).
- (11) Manthiram, A. A Reflection on Lithium-Ion Battery Cathode Chemistry. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1550. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>.
- (12) Lowe, M.; Tokuoka, S.; Trigg, T.; Gereffi, G. Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles: The U.S. Value Chain. **2010**. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1421.0324>.
- (13) European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. *Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023: Final Report*.; Publications Office: LU, 2023.
- (14) Islam, M. S.; Fisher, C. A. J. Lithium and Sodium Battery Cathode Materials: Computational Insights into Voltage, Diffusion and Nanostructural Properties. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 185–204. <https://doi.org/10.1039/C3CS60199D>.
- (15) *Shannon Radii*. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (accessed 2024-02-21).
- (16) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (17) Goodenough, J. B. Cathode Materials: A Personal Perspective. *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 996–1000. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.217>.
- (18) Julien, C.; Mauger, A.; Zaghbi, K.; Groult, H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2014**, *2* (1), 132–154. <https://doi.org/10.3390/inorganics2010132>.
- (19) Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- (20) Karagas, M. R.; Wang, A.; Dorman, D. C.; Hall, A. L.; Pi, J.; Sergi, C. M.; Symanski, E.; Ward, E. M.; Arrandale, V. H.; Azuma, K.; Brambila, E.; Calaf, G. M.; Fritz, J. M.; Fukushima, S.; Gaitens, J. M.; Grimsrud, T. K.; Guo, L.; Lynge, E.; Marinho-Reis, A. P.; McDiarmid, M. A.; Middleton, D. R. S.; Ong, T. P.; Polya, D. A.; Quintanilla-Vega, B.; Roberts, G. K.; Santonen, T.; Sauni, R.; Silva, M. J.; Wild, P.; Zhang, C. W.; Zhang, Q.; Grosse, Y.; Benbrahim-Tallaa, L.; De Conti, A.; DeBono, N. L.; El Ghissassi, F.; Madia, F.; Rejsfeld, B.; Stayner, L. T.; Suonio, E.; Viegas, S.; Wedekind, R.; Ahmadi, S.; Mattock, H.; Gwinn, W. M.; Schubauer-Berigan, M. K. Carcinogenicity of Cobalt, Antimony

- Compounds, and Weapons-Grade Tungsten Alloy. *The Lancet Oncology* **2022**, 23 (5), 577–578. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(22\)00219-4](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(22)00219-4).
- (21) European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. *Study on the EU's List of Critical Raw Materials (2020): Final Report.*; Publications Office: LU, 2020.
- (22) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (10), 4271–4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>.
- (23) Malik, M.; Chan, K. H.; Azimi, G. Review on the Synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Materials Today Energy* **2022**, 28, 101066. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101066>.
- (24) Schmuch, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M. Performance and Cost of Materials for Lithium-Based Rechargeable Automotive Batteries. *Nat. Energy* **2018**, 3 (4), 267–278. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>.
- (25) Radin, M. D.; Hy, S.; Sina, M.; Fang, C.; Liu, H.; Vinckeviciute, J.; Zhang, M.; Whittingham, M. S.; Meng, Y. S.; Van Der Ven, A. Narrowing the Gap between Theoretical and Practical Capacities in Li-Ion Layered Oxide Cathode Materials. *Adv. En. Mat.* **2017**, 7 (20), 1602888. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602888>.
- (26) Hoang, K.; Johannes, M. Defect Physics and Chemistry in Layered Mixed Transition Metal Oxide Cathode Materials: (Ni,Co,Mn) vs (Ni,Co,Al). *Chem. Mater.* **2016**, 28 (5), 1325–1334. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04219>.
- (27) Jouanneau, S.; Eberman, K. W.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. Synthesis, Characterization, and Electrochemical Behavior of Improved $\text{Li}[\text{Ni}_{x}\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_{x}]\text{O}_{2}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$). *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (12), A1637. <https://doi.org/10.1149/1.1622956>.
- (28) Myung, S.-T.; Maglia, F.; Park, K.-J.; Yoon, C. S.; Lamp, P.; Kim, S.-J.; Sun, Y.-K. Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (1), 196–223. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00594>.
- (29) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126 (12), 2047–2051. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>.
- (30) Sungjemmenla; S. K., V.; Soni, C. B.; Kumar, V.; Seh, Z. W. Understanding the Cathode–Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries. *Energy Tech* **2022**, 10 (9), 2200421. <https://doi.org/10.1002/ente.202200421>.
- (31) Lee, M.-H.; Kang, Y.-J.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Synthetic Optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via Co-Precipitation. *Electrochimica Acta* **2004**, 50 (4), 939–948. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.07.038>.
- (32) Li, H.; Xu, Q.; Shi, X.-X.; Song, D.-W.; Zhang, L.-Q. Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ with Different Synthesis Methods. *Rare Met.* **2015**, 34 (8), 580–585. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0088-z>.
- (33) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: Boston, 1990.
- (34) Liu, H.; Wu, Y. P.; Rahm, E.; Holze, R.; Wu, H. Q. Cathode Materials for Lithium Ion Batteries Prepared by Sol-Gel Methods. *J. Solid State Electrochem.* **2004**, 8 (7), 450–466. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0521-1>.
- (35) Akpan, U. G.; Hameed, B. H. The Advancements in Sol–Gel Method of Doped-TiO₂ Photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 375 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.023>.
- (36) Shi, Y.; Chen, G.; Chen, Z. Effective Regeneration of LiCoO_2 from Spent Lithium-Ion Batteries: A Direct Approach towards High-Performance Active Particles. *Green Chem.* **2018**, 20 (4), 851–862. <https://doi.org/10.1039/C7GC02831H>.
- (37) Wu, F.; Wang, M.; Su, Y.; Bao, L.; Chen, S. A Novel Method for Synthesis of Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium-Ion Battery. *J. Power Sources* **2010**, 195 (8), 2362–2367. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.043>.

- (38) Einarsrud, M.-A.; Grande, T. 1D Oxide Nanostructures from Chemical Solutions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (7), 2187–2199. <https://doi.org/10.1039/C3CS60219B>.
- (39) Bang, J. H.; Suslick, K. S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Adv. Mat.* **2010**, *22* (10), 1039–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>.
- (40) Workie, A. B.; Ningsih, H. S.; Shih, S.-J. An Comprehensive Review on the Spray Pyrolysis Technique: Historical Context, Operational Factors, Classifications, and Product Applications. *J. Analytical and Applied Pyrolysis* **2023**, *170*, 105915. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105915>.
- (41) Okuyama, K.; Wuled Lenggoro, I. Preparation of Nanoparticles via Spray Route. *Chemical Engineering Science* **2003**, *58* (3–6), 537–547. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00578-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00578-X).
- (42) Lengyel, M.; Atlas, G.; Elhassid, D.; Luo, P. Y.; Zhang, X.; Belharouak, I.; Axelbaum, R. L. Effects of Synthesis Conditions on the Physical and Electrochemical Properties of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ Prepared by Spray Pyrolysis. *J. Power Sources* **2014**, *262*, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.113>.
- (43) Darr, J.; Zhang, J.; Makwana, N.; Weng, X. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: Applications and future directions. *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 11125–11238
- (44) Mosconi, D.; Blanco, M.; Ran, J.; Sturaro, M.; Bersani, M.; Granozzi, G. Selective and Scaled-up Continuous Flow Synthesis of Manganese Oxide Nanocatalysts for Single Electron Transfer Reactions. *Chem. Eng. J.* **2021**, *417*, 129063. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129063>.
- (45) Goršek, A.; Glavič, P. Design of Batch Versus Continuous Processes. *Chem. Eng. Res. and Design* **1997**, *75* (7), 709–717. <https://doi.org/10.1205/026387697524209>.
- (46) Wegner, J.; Ceylan, S.; Kirschning, A. Ten Key Issues in Modern Flow Chemistry. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (16), 4583. <https://doi.org/10.1039/c0cc05060a>.
- (47) Smith, R. M. Nomenclature for Supercritical Fluid Chromatography and Extraction (IUPAC Recommendations 1993). *Pure and Applied Chemistry* **1993**, *65* (11), 2397–2403. <https://doi.org/10.1351/pac199365112397>.
- (48) Marcus, Y. *Supercritical Water: A Green Solvent; Properties and Uses*; Wiley: Hoboken, N.J, 2012.
- (49) Adschiri, T.; Lee, Y.-W.; Goto, M.; Takami, S. Green Materials Synthesis with Supercritical Water. *Green Chem.* **2011**, *13* (6), 1380. <https://doi.org/10.1039/c1gc15158d>.
- (50) Adschiri, T.; Hakuta, Y.; Sue, K.; Arai, K. [No Title Found]. *J. Nanoparticle Research* **2001**, *3* (2/3), 227–235. <https://doi.org/10.1023/A:1017541705569>.
- (51) Sue, K.; Hakuta, Y.; Smith, R. L.; Adschiri, T.; Arai, K. Solubility of Lead(II) Oxide and Copper(II) Oxide in Subcritical and Supercritical Water. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44* (6), 1422–1426. <https://doi.org/10.1021/je9901029>.
- (52) Cölfen, H.; Antonietti, M. *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*; Wiley: Chichester, 2008.
- (53) Meldrum, F. C.; Cölfen, H. Controlling Mineral Morphologies and Structures in Biological and Synthetic Systems. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (11), 4332–4432. <https://doi.org/10.1021/cr8002856>.
- (54) Karthika, S.; Radhakrishnan, T. K.; Kalaichelvi, P. A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16* (11), 6663–6681. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00794>.
- (55) Gebauer, D.; Cölfen, H. Prenucleation Clusters and Non-Classical Nucleation. *Nano Today* **2011**, *6* (6), 564–584. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.10.005>.
- (56) Chu, D. B. K.; Owen, J. S.; Peters, B. Nucleation and Growth Kinetics from LaMer Burst Data. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (40), 7511–7517. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08368>.
- (57) Abou-Hassan, A.; Sandre, O.; Cabuil, V. Microfluidic Synthesis of Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanoparticles. In *Microfluidic Devices in Nanotechnology*; Kumar, C. S., Ed.; Wiley, 2010; pp 323–360. <https://doi.org/10.1002/9780470622551.ch9>.
- (58) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 3893–3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>.
- (59) Kondo, M.; Shinozaki, K.; Ooki, R.; Mizutani, N. Crystallization Behavior and Microstructure of Hydrothermally Treated Monodispersed Titanium Dioxide Particles. *J. Ceram. Soc. Japan* **1994**, *102* (1188), 742–746. <https://doi.org/10.2109/jcersj.102.742>.

- (60) Hong, S.-A.; Kim, S. J.; Chung, K. Y.; Chun, M.-S.; Lee, B. G.; Kim, J. Continuous Synthesis of Lithium Iron Phosphate (LiFePO₄) Nanoparticles in Supercritical Water: Effect of Mixing Tee. *The J. Supercr. Fluids* **2013**, *73*, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.11.008>.
- (61) Soravia, S.; Orth, A. Design of Experiments. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH, Ed.; Wiley, 2009. https://doi.org/10.1002/14356007.e08_e01.pub3.
- (62) Murray, P. M.; Bellany, F.; Benhamou, L.; Bučar, D.-K.; Tabor, A. B.; Sheppard, T. D. The Application of Design of Experiments (DoE) Reaction Optimisation and Solvent Selection in the Development of New Synthetic Chemistry. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (8), 2373–2384. <https://doi.org/10.1039/C5OB01892G>.
- (63) Lamberti, F.; Mazzariol, C.; Spolaore, F.; Ceccato, R.; Salmaso, L.; Gross, S. Design of Experiment: A Rational and Still Unexplored Approach to Inorganic Materials' Synthesis. *Sustainable Chemistry* **2022**, *3* (1), 114–130. <https://doi.org/10.3390/suschem3010009>.
- (64) *Minitab: Release 13 for Windows*; Minitab Inc.: State College, PA, 1999.
- (65) Box, J. F. R.A. Fisher and the Design of Experiments, 1922–1926. *The American Statistician* **1980**, *34* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1080/00031305.1980.10482701>.
- (66) Thiese, M. S.; Ronna, B.; Ott, U. P Value Interpretations and Considerations. *J. Thorac. Dis.* **2016**, *8* (9), E928–E931. <https://doi.org/10.21037/jtd.2016.08.16>.
- (67) Li, W.; Yao, L.; Zhang, X.; Lang, W.; Si, J.; Yang, J.; Li, L. The Effect of Chelating Agent on Synthesis and Electrochemical Properties of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2* (4), 554. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2377-0>.
- (68) Myung, S. Synthetic Optimization of Orthorhombic LiMnO₂ by Emulsion-Drying Method and Cycling Behavior as Cathode Material for Li-Ion Battery. *Solid State Ionics* **2002**, *150* (3–4), 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00520-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00520-9).
- (69) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- (70) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (71) DIFFRAC.EVA, versione 5.1, Bruker, 2018.
- (72) Coelho, A. TOPAS-Academic, versione 6, Brisbane, Australia: Coelho Software 2007.
- (73) Pawley, G. S. Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14* (6), 357–361. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>.
- (74) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2* (2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- (75) Dinnebier, R. E.; Leineweber, A.; Evans, J. S. O. *Rietveld Refinement: Practical Powder Diffraction Pattern Analysis Using TOPAS*; De Gruyter: Berlin ; Boston, 2019.
- (76) Darr, J. A.; Zhang, J.; Makwana, N. M.; Weng, X. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (17), 11125–11238. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00417>.
- (77) Lu, J.; Minami, K.; Takami, S.; Shibata, M.; Kaneko, Y.; Adschiri, T. Supercritical Hydrothermal Synthesis and In Situ Organic Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles Using Continuous-Flow Reaction System. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (1), 351–354. <https://doi.org/10.1021/am2014234>.
- (78) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Adv. In. Chem.*, 5th ed.; Wiley: New York, 1988.
- (79) Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101., verb. und stark erw. Aufl.; de Gruyter: Berlin, 1995.
- (80) Charlot, G. *Analisi Chimica Qualitativa*, VI.; Piccin Editore Padova: Padova, 1977.
- (81) Commandeur, D.; Sabado, C.; Ashton, T. E.; Darr, J. A. Combinatorial Performance Mapping of Near-NMC111 Li-Ion Cathodes. *J. Materiomics* **2022**, *8* (2), 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.07.003>.
- (82) Gao, H.; Cai, J.; Xu, G.-L.; Li, L.; Ren, Y.; Meng, X.; Amine, K.; Chen, Z. Surface Modification for Suppressing Interfacial Parasitic Reactions of a Nickel-Rich Lithium-Ion Cathode. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (8), 2723–2730. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04200>.

- (83) Li, L.; Fan, E.; Guan, Y.; Zhang, X.; Xue, Q.; Wei, L.; Wu, F.; Chen, R. Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (6), 5224–5233. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00571>.
- (84) Frith, J. T.; Lacey, M. J.; Ulissi, U. A Non-Academic Perspective on the Future of Lithium-Based Batteries. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 420. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35933-2>.

Ringraziamenti

Al termine di questo periodo di tesi voglio ringraziare la mia relatrice, prof.ssa Gross, che è sempre stata disponibile per chiarimenti, spiegazioni e supporto. Ringrazio tutto il gruppo AK Colloidi dell'Università di Padova per la compagnia e l'aiuto dati in questi ultimi mesi, in particolare Giulia e Chiara per gli aiuti sul Design of Experiment. Un ringraziamento speciale a Federico, che è stato un riferimento in quest'ultimo periodo e che mi ha seguito e aiutato per ogni aspetto di questa tesi per quasi un anno ed è stato sempre disponibile per qualsiasi difficoltà e chiarimento nonostante gli impegni. Ringrazio le persone con cui ho lavorato presso Circular Materials per la compagnia e i consigli dati. Ringrazio i miei compagni di corso per tutti i momenti di svago passati insieme anche in periodi difficili e molto impegnativi, per le notti in bianco trascorse insieme, per gli aperitivi dopo il laboratorio o le lezioni e per le pause pranzo in giro per Padova.

Ringrazio membri e soci dell'Accademia dei 5 Principi con cui mi alleno e che mi hanno permesso di distaccare la testa per qualche ora a settimana dagli impegni e dalle scadenze accademiche. Un ringraziamento speciale a tutto lo staff di M·Quadro Caffè con cui, da un anno e mezzo, condivido le serate dei fine settimana fino quasi a mattina.

Sono stati cinque anni molto impegnativi con momenti difficili e di crisi, diverse delusioni ma anche molte soddisfazioni per i traguardi raggiunti in ambito accademico e al di fuori. Ringrazio tutte le persone con cui ho condiviso bei momenti per periodi più o meno lunghi e chi è stato presente anche se di sfuggita. Ringrazio di cuore Paolo, Francesco, Samuel, Eddy e Niccolò che mi supportano e sopportano da quasi vent'anni e con cui sono cresciuto. Ringrazio la mia famiglia per non avermi fatto mancare mai nulla e avermi dato gli strumenti per affrontare ogni difficoltà, per avermi sempre spronato ad ottenere il meglio, di non accontentarmi dei risultati ottenuti ma di guardare al futuro per poter sempre migliorare.