Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di un impianto di sintesi di materiale elettrodico

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

Report RdS/PAR2017/168

REALIZZAZIONE DI UN IMPIANTO DI SINTESI DI MATERIALE ELETTRODICO

F.A. Scaramuzzo, C. Paoletti, S. Galli, M. Pasquali, P.P. Prosini (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2017
Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica
Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico
Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi
Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO 4

1 INTRODUZIONE 5

2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI 6

2.1 DESCRIZIONE E MODIFICHE AL PROCESSO DI PRODUZIONE DI $LiFePO_4$ 6
2.2 METODOLOGIA SPERIMENTALE 8
2.3 DESCRIZIONE DELLE APPARECCHIATURE DELLE FASI DEL PROCESSO 10
2.4 RISULTATI 14

3 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI 18

4 BIBLIOGRAFIA 20

Sommario

Sulla traccia di quanto definito e progettato nel primo anno di attività, è stato realizzato e reso operativo un piccolo impianto pilota per la produzione di $LiFePO_4$. Il processo è stato suddiviso in quattro fasi sequenziali, di cui le prime due di miscelazione-filtrazione, seguite da altre due fasi di macinazione-cottura.
Rispetto a quanto progettato inizialmente, il processo è stato implementato con alcune operazioni aggiuntive e con diverse procedure di esecuzione, resesi necessarie per l'ottenimento di un prodotto finale con le richieste caratteristiche chimiche e prestazioni elettrochimiche.
Alla ottimizzazione di tale processo si è giunti dopo varie prove, finalizzate a valutare sia la funzionalità delle apparecchiature selezionate che l'efficacia delle procedure sperimentali. Per validare le modifiche apportate al processo, il LiFePO4 ottenuto in ciascuna prova è stato utilizzato per la realizzazione di elettrodi da inserire in batterie. Le prestazioni elettrochimiche di tali elettrodi in termini di capacità specifica (mAh/g) sono state confrontate con quelle ottenute con il materiale prodotto su scala di laboratorio.
Sia durante la verifica della funzionalità delle principali apparecchiature del processo che nella verifica della qualità del prodotto si è proceduto operando con quantità significative ma inferiori a quelle obiettivo, adeguate per poter provare le apparecchiature nella loro completa funzionalità.
Dopo aver valutato tutte le criticità del processo ci si è focalizzati sulla produzione delle quantità di $LiFePO_4$ richieste (2 kg). Operare con quantità consistenti ed in maniera discontinua (*batch*), come si è operato durante tutta la sperimentazione, comporta una aumento dei tempi di carica e scarica dei reagenti e prodotti come dei tempi di lavorazione del materiale (filtrazione, cotture, raffreddamento, ecc.).
Si è notato che questi tempi morti possono apportare variazioni nella aggregazione del materiale in sospensione e l'unico modo per ovviare a questo problema sembra essere quello di far avvenire, per quanto possibile, la sequenza di operazioni in continuo.
Un vantaggio non secondario di effettuare il processo in modo continuo è che i volumi morti presenti in ogni apparecchiatura sarebbero fissi rispetto al quantitativo totale di materiale trattato, aumentando così la resa complessiva del processo. Nel caso di un processo continuo ideale, con l'utilizzo di ulteriori pompe e filtri, si potrebbero ottenere i 2 kg di prodotto desiderato in un tempo stimato di ca. 80 ore.
Un altro aspetto importante del processo di produzione di $LiFePO_4$ sarebbe lo studio della gestione e del metodo di smaltimento (e/o eventuale riciclo) delle correnti residue prodotte, in particolare gli scarti liquidi prodotti dalle due filtrazioni.
Queste problematiche, quali la gestione continua o semi-continua del processo e lo studio e verifica sperimentale di trattamento e/o riciclo dei residui di lavorazione, avvicinando il processo studiato ad un'applicazione su scala industriale, richiederebbero il coinvolgimento delle competenze e dell'interesse di un partner industriale.

1 Introduzione

La presente attività di scale-up costituisce lo sviluppo di pregresse attività sperimentali svolte in laboratorio per la sintesi di $LiFePO_4$ come materiali elettrodici per batterie al litio.

L'obiettivo posto dal progetto era quello di realizzare un impianto pilota in grado di produrre $LiFePO_4$ con elevata capacità in batteria e in quantità dell'ordine del kg. A tal fine, nel primo anno di attività, si è dapprima schematizzato il processo di produzione nelle sue varie fasi operative e quindi individuate ed acquisite le apparecchiature ritenute idonee a svolgere le operazioni previste.

La fase attuale del progetto, di cui questa relazione tiene memoria, è consistita nella messa in opera delle apparecchiature e nell'esercizio del processo al fine di ottenere il materiale richiesto.

Sono qui descritte le modifiche apportate alle varie fasi del processo ed alle apparecchiature che lo costituiscono, al fine di adeguarle alle esigenze sperimentali che man mano si presentavano, come pure la metodologia di analisi della qualità del materiale prodotto messa a punto per verificare l'efficacia o meno delle modifiche apportate [1].

Essenziale a risolvere positivamente le problematiche che man mano si presentavano, come pure ad individuare soluzioni tecniche originali, è stata la complementarietà e sinergia delle competenze, chimiche ed ingegneristiche, che costituivano il gruppo di lavoro.

I risultati e l'esperienza acquisita possono permettere di fornire indicazioni (ad es. tipologia e design delle apparecchiature, parametri di gestione delle stesse, gestione del processo, controllo di qualità, ecc.) per un ulteriore passaggio di scala, magari di interesse industriale. Sono inoltre stati individuati aspetti importanti, come la gestione degli scarti del processo, non oggetto del presente progetto ma indubbiamente essenziali per una applicazione industriale finale.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Descrizione e modifiche al processo di produzione di $LiFePO_4$

Come descritto nel precedente rapporto periodico [2], il processo è stato suddiviso in quattro fasi sequenziali, le prime due di miscelazione-filtrazione, seguite da altre due fasi di macinazione-cottura. (fig. 1).

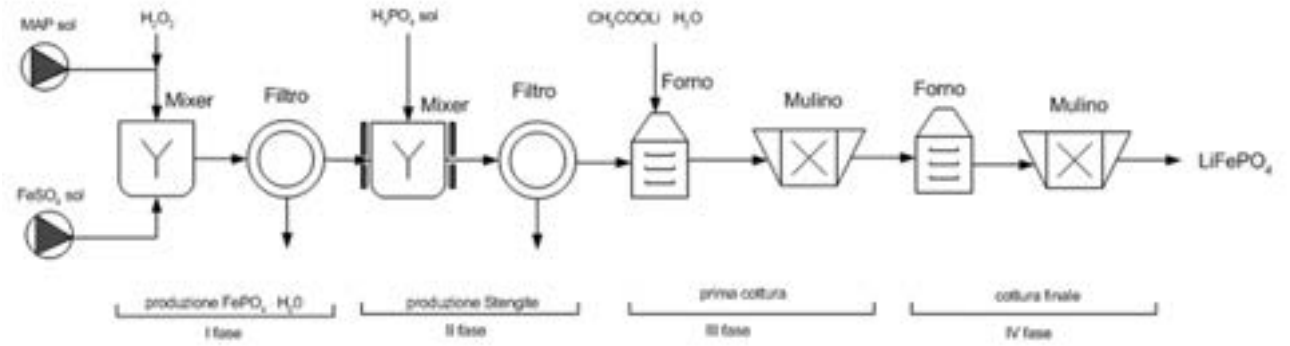


Figura 1. Schema di processo per la produzione di $LiFePO_4$ (settembre 2017)

A valle dello studio di sperimentazione svolto nel secondo anno di attività lo schema di processo è stato implementato, come risulta dalla figura 2.

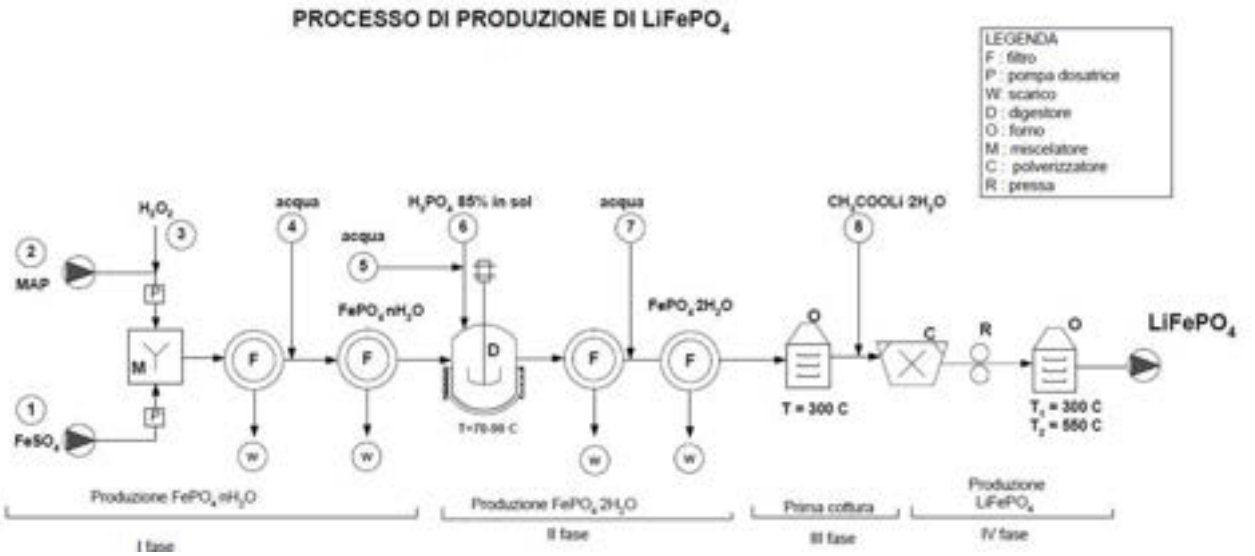


Figura 2. Schema di processo per la produzione di $LiFePO_4$ (novembre 2018)

Come mostra lo schema in fig. 2, il processo è sempre suddiviso nelle quattro fasi, anche se ognuna di queste si è arricchita di operazioni e procedure di esecuzione aggiuntive a quelle pensate inizialmente, resesi necessarie per l'ottenimento di un prodotto finale con le richieste caratteristiche chimiche e prestazioni elettrochimiche.

In particolare:

1. Fase I (produzione di $FePO_4$ nH_2O): miscelazione lenta (20 ml/min) delle soluzioni acquose di $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ e H_2O_2 e di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, filtrazione e lavaggio con acqua demineralizzata; la velocità di miscelazione, in questa fase, è stata considerevolmente ridotta rispetto alla procedura iniziale (20 ml/min vs 120 ml/min).

Rispetto a quanto originariamente proposto, il solido separato nella filtrazione è successivamente lavato con acqua demineralizzata per eliminare impurezze di reazione (nel set-up sperimentale si è utilizzato lo stesso filtro, senza sostituzione del mezzo filtrante).

2. Fase II (produzione di $FePO_4 \cdot 2H_2O$): la seconda miscelazione avviene riscaldando a una temperatura moderata (75°C) l'acqua demineralizzata acidificata con H_3PO_4 (sol.85%) nel digestore/reattore e aggiungendo in una sola volta il $FePO_4 \cdot nH_2O$ solido, proveniente dal lavaggio precedente, precedentemente risospeso in H_2O demineralizzata. La trasformazione di fase cristallina da $FePO_4 \cdot nH_2O$ a $FePO_4 \cdot 2H_2O$ è evidenziata da un cambio di colore della sospensione (viraggio) dal giallo crema al bianco violetto. Dopo il viraggio la sospensione è lasciata raffreddare, filtrata e lavata.
Anche in questo caso il solido viene lavato con acqua demineralizzata e filtrato per eliminare l'eccesso di acido fosforico.
3. Fase III (prima cottura): il $FePO_4 \cdot 2H_2O$ umido è fatto disidratare dapprima in ambiente secco per almeno 12 ore e successivamente anidrificato in forno a 300 °C, fino a costanza di peso.
4. Fase IV (macinazione e cottura finale): le polveri anidre di $FePO_4$ e CH_3COOLi sono miscelate, macinate, pressate e sottoposte a cottura inizialmente in un forno già caldo a 300°C per 30 minuti e poi in un secondo forno già caldo a 550°C per altri 30 minuti.
Dopo la cottura il $LiFePO_4$ prodotto è lasciato raffreddare in atmosfera inerte o sottovuoto.
Le proprietà elettrochimiche del $LiFePO_4$ ottenuto sono state valutate tramite celle a bottone (CR2032) in configurazione a semicella. Il catodo è stato preparato mescolando con il mortaio $LiFePO_4$, carbone super-P e teflon in percentuali rispettivamente di 70%, 20% e 10% w/w. Il materiale così ottenuto è stato quindi calandrato fino a raggiungere uno spessore di circa 100 micron. Per l'assemblaggio della cella, fogli di lana di vetro sono stati usati come separatore, mentre come elettrolita è stata usata una soluzione 1,0 M di $LiPF_6$ in etilencarbonato/dimetilcarbonato 1:1. Le celle sono state testate a C/10.

2.2 Metodologia sperimentale

La sperimentazione ha seguito sostanzialmente due fasi: (1) la verifica della funzionalità delle apparecchiature scelte per il processo di sintesi e (2) la produzione di $LiFePO_4$ con prestazioni analoghe a quelle ottenute su scala di laboratorio.
L'ottimizzazione del processo dal punto di vista tecnico-operativo ha portato alla modifica o sostituzione di alcune apparecchiature inizialmente adottate. In particolare, sono stati progettati e realizzati o (se commercialmente disponibili) acquistati: un nuovo serbatoio di accumulo del sistema da vuoto (fig.3a), un nuovo sistema di filtrazione a tamburo in grado di utilizzare come mezzo filtrante carta da filtro da 90 g/m^2 (Fig.3b), un reattore di digestione con riscaldamento a bagnomaria (fig.3c), un nuovo setto separatore a maglie strette per il mulino a ultracentrifuga (fig.3d).

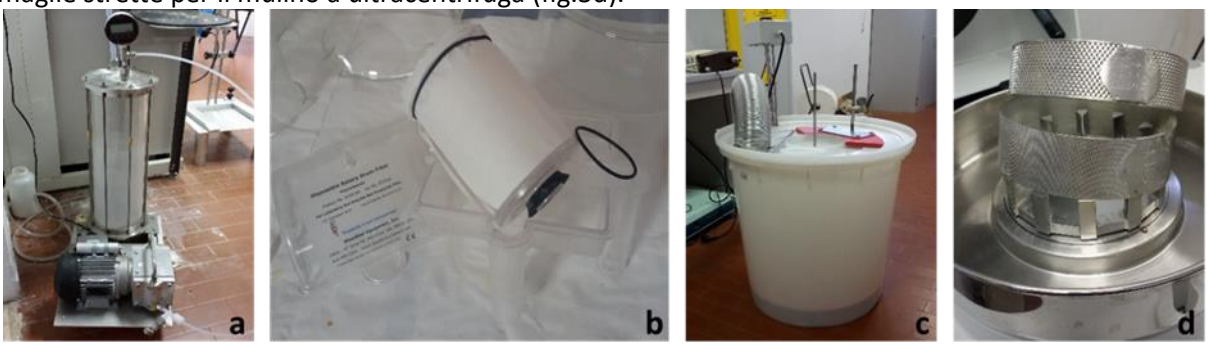


Figura 3 a, b, c, d: a) pompa da vuoto con serbatoio per le acque di lavaggio, b) sistema di bagnomaria per la digestione, c) filtro a tamburo con materiale filtrante d) setaccio per mulino a ultracentrifuga con maglie da 0.15mm e 0.08mm

Le prime sintesi effettuate durante la fase di verifica della funzionalità delle apparecchiature hanno portato alla produzione di $LiFePO_4$ con prestazioni elettrochimiche sensibilmente più basse (capacità specifica 90mAh/g) rispetto a quelle del prodotto ottenuto dalla sperimentazione su scala di laboratorio [3] (capacità specifica: 160mAh/g). Alla luce di questi risultati è stata condotta un'analisi critica dei diversi passaggi di sintesi, in modo da individuare i parametri più sensibili a cui attribuire la differenza di capacità tra i due prodotti.
Utilizzando $FePO_4 \cdot 2H_2O$ commerciale amorfo (Sigma-Aldrich 436011-250G), ci si è inizialmente focalizzati sulla cristallizzazione per reazione con H_3PO_4 e sulla reazione con CH_3COOLi.
Per quanto riguarda la reazione con H_3PO_4, uno studio sistematico, condotto per definire le condizioni migliori variando la temperatura, il pH e il tempo di reazione, ha dimostrato che la struttura cristallina del $FePO_4 \cdot 2H_2O$ non è cruciale per la buona riuscita del processo complessivo. Le due principali fasi cristalline ottenute, strengite e fosfosiderite, infatti, non hanno comportamento differente nei passaggi a valle, e non sembrano influenzare le prestazioni elettrochimiche del prodotto finale. Nella reazione tra $FePO_4$ e CH_3COOLi, invece, è stato dimostrato che il prodotto finale tende ad ossidarsi se si effettua la cottura a 550°C in atmosfera di N_2 e se si raffredda il sistema lentamente in aria a pressione atmosferica.

In aggiunta a queste evidenze sperimentali, tra il processo su scala di laboratorio e quello su più grande scala in fase di sviluppo sono state rilevate alcune piccole ma significative differenze:
(1) utilizzo di piccole portate nella fase di preparazione della prima miscela;
(2) purificazione e isolamento di $FePO_4 \cdot nH_2O$ e $FePO_4 \cdot 2H_2O$ tramite centrifugazione e lavaggio;
(3) aggiunta di una sospensione di $FePO_4 \cdot nH_2O$ a una soluzione acida pre-riscaldata nella fase di produzione di $FePO_4 \cdot 2H_2O$;
(4) utilizzo esclusivo del *ball-milling* nella fase di macinazione
(5) cottura in due forni pre-riscaldati rispettivamente a 300°C e 550°C e raffreddamento sotto vuoto;
(6) utilizzo esclusivo di acqua demineralizzata.
A valle di queste osservazioni sono state apportate le seguenti modifiche alle condizioni operative del processo:

- Riduzione delle portate nella prima miscelazione da 120ml/min a 20 ml/min

- Lavaggi con acqua demineralizzata
- Riscaldamento a bagnomaria durante la digestione
- Cottura in due forni pre-riscaldati rispettivamente a 300° e 550°C e raffreddamento sotto vuoto dopo le cotture

Le modifiche sopra riportate sono tutte scalabili a livello di processo, e hanno consentito di ottenere un prodotto con capacità paragonabile al materiale ottenuto su scala di laboratorio. Lo scale-up della Fase IV, invece, è stato particolarmente critico, perché l'operazione di macinazione/miscelazione del $FePO_4$ e del CH_3COOLi con il *ball-milling*, efficace nelle operazioni su scala di laboratorio, non è praticabile a livello industriale. Per questo motivo, in alternativa, è stato testato un mulino a ultracentrifuga. Apportando, quindi, tutte le modifiche possibili su larga scala ed utilizzando, per la macinazione, un mulino a ultracentrifuga con setacci di 0,15 mm, è stato ottenuto un sensibile miglioramento delle prestazioni elettrochimiche (da 90 a oltre 110 mAh/g). Infine, utilizzando un setaccio di 0,08 mm è stato ottenuto un materiale con prestazioni più vicine a quelle teoriche (140 mAh/g).
Individuate le modalità con cui condurre il processo, si è infine proceduto aumentando progressivamente le quantità trattate al fine di raggiungere la quantità obiettivo del progetto (2kg di $LiFePO_4$).
Un elenco delle varianti, per ogni fase del processo, è riportato in tabella 1.

Tabella 1. Varianti studiate del processo per la produzione di $LiFePO_4$

Processo produzione Litio Fosfato (in neretto le opzioni risultate migliori)		
Fase del processo	**1ª opzione**	**2ª opzione**
1ª miscelazione	**mix a 20 L/min**	mix a 120 L/min
Filtrazione	filtro standard	**carta da filtro**
Lavaggio filtrato	nessun lavaggio	**mix con H_2O e filtrazione**
2ª miscelazione e riscaldamento	$(FePO4)_x$ in H_2O + riscaldamento + H_3PO_4 a 50 C $(FePO4)_x$ in H_2O + riscaldamento + H_3PO_4 a 70 C $(FePO4)_x$ in H_2O + riscaldamento + H_3PO_4 a 80 C	**H_3PO_4 in H_2O + riscaldamento + $FePO_4$ (soluz.) a 60-70 C**
Filtrazione	filtro standard	**carta da filtro**
Lavaggio filtrato	nessun lavaggio	**mix con H_2O e filtrazione**
Essiccamento filtrato	**ambiente + forno a 200 C**	
Cotture	300 e 550 C successive, stesso forno	**due forni a 300 e 550 C, già riscaldati**
Macinazione	mulino setaccio 0,15 mm ***ball milling*** **giara**	**mulino setaccio 0,08 mm**

2.3 Descrizione delle apparecchiature delle fasi del processo

Durante la fase di progettazione sono state individuate e selezionate le apparecchiature necessarie per svolgere le operazioni richieste dal processo (miscelazione, riscaldamento, filtrazione, raffreddamento con/senza inertizzazione). Come già detto nel report precedente, la dimensione del processo in termini di quantità trattate si colloca in una dimensione intermedia tra quella della scala di laboratorio e quella del processo industriale vero e proprio; per questa ragione si è stati quindi indotti ad esplorare la componentistica utilizzata in settori industriali e commerciali atipici per i processi chimici in studio, quali quello alimentare, domestico ed artigianale.

Per valutare la bontà delle soluzioni tecniche testate, ciascuna di esse è stata introdotta come unica variante di processo e, per ogni batch, una parte del prodotto è stata ottenuta tramite procedura standard, in modo da poter avere sempre un riferimento con cui effettuare adeguati confronti.

Appare evidente che altre soluzione tecniche alternative ipotizzate e differenti da quelle studiate e validate durante la presente sperimentazione (quali ad esempio l'utilizzo di un forno semicontinuo nelle fasi finali delle cotture a due livelli diversi di temperature) dovranno essere anch'esse provate sperimentalmente, in maniera analoga a quanto fatto per le quelle sin qui adottate, per verificare appunto che le stesse non portino a variazioni qualitative peggiorative del prodotto finale.

Occorre qui mettere in evidenza che in questa sperimentazione ci si è focalizzati prevalentemente sugli aspetti funzionali del processo, al fine di ottenere e garantire la qualità del materiale prodotto, senza porre particolare attenzione a possibili ottimizzazioni.

La sicurezza delle operazioni è stata garantita dalla sicurezza intrinseca delle apparecchiature fornite (ad es. protezioni per le resistenze riscaldanti o per il mulino) e dal seguire procedure e precauzioni tipiche di un laboratorio chimico. Sotto questo aspetto la fase più critica è risultata la seconda miscelazione con la separazione e lavaggio per la produzione di $FePO_4 \cdot 2H_2O$, in quanto qui si viene a trattare una soluzione calda acida, con produzione di vapori. Le infrastrutture del laboratorio e l'esperienza del personale hanno permesso una gestione efficace anche di questa fase. Tutte le operazioni sono state continuamente sorvegliate e nessun automatismo è stato predisposto.

Per quanto riguarda i residui di lavorazione (soprattutto le fasi liquide delle filtrazioni), finora non sono stati studiati eventuali trattamenti e/o ricicli, parziali o totali.

Filtro a tamburo

Il filtro a tamburo della Kappa Tau (UK) (fig. 3b) è risultato efficace per entrambe le filtrazioni dei due prodotti intermedi previsti dal processo. Per la sperimentazione ci eravamo dotati tre modelli di filtro, due con tessuto già installato (Steadfast Equipment Inc. Pr.n°. 4001-PE15-45, Filter Media Pore Size: 15 - 45 μ), destinati a funzionare per un numero limitato di ore, ed un terzo senza mezzo filtrante.

Nonostante i filtri già confezionati fossero adeguati, durante la sperimentazione è stata testata con successo la carta da filtro di laboratorio (90 g/m^2). Questa soluzione è preferibile, perché uno stesso filtro può essere utilizzato per un'intera fase di filtrazione/lavaggio, garantendo così ripetibilità ed economicità.

Per l'utilizzo di questo filtro, che ha la ovvia caratteristica, rispetto a quelli già confezionati, di essere apribile, è necessario garantire la tenuta al vuoto necessario al suo funzionamento. È stato quindi realizzata una piccola morsa da hoc da applicare sul condotto di uscita del filtro destinato dell'estratto (Fig.4).

Il funzionamento di un filtro a tamburo è caratterizzato dalla rotazione di un tamburo rotante, rivestito di tessuto filtrante, all'interno del quale è prodotto del vuoto. Entrando a contatto con la sospensione del materiale di interesse, la soluzione è aspirata sul tessuto ed il solido è trattenuto sul filtro. Con l'accumularsi del materiale solido sul tessuto si forma un cake, che aumenta la capacità filtrante. Un coltello posto a piccola distanza dal tamburo fa in modo che il cake non cresca oltre una certa misura.



Figura 4. Filtro a tamburo con morsa

Nella gestione operativa del filtro, dopo opportune prove, è emersa la necessità di umidificare con acqua il tessuto prima della filtrazione, per aumentarne la capacità filtrante anche prima della formazione del *cake*. Una efficace filtrazione è anche garantita da una adeguata e controllata velocità di somministrazione della soluzione (60-120 ml/min), tale da mantenere il tamburo rotante tangente al volume di soluzione che si accumula sotto di esso; con queste portate di alimentazione, la velocità di rotazione del filtro è mantenuta al minimo (5,5 giri/minuto), così da permettere una maggiore permanenza possibile del soluto sul tamburo ed asportare quanta più fase liquida possibile dalla strato di solido che si forma.
Nei volumi morti del filtro e sul tessuto, a fine filtrazione, rimane una quantità non trascurabile di materiale.
Altre modifiche sono quindi state apportate anche al sistema da vuoto, necessario al funzionamento del filtro a tamburo, per facilitare l'operatività (accensione, misura del vuoto) e la gestione (accumulo capiente in plexiglass, valvola di scarico) (Fig. 3a).

Digestore

La realizzazione del reattore per la digestione di $FePO_4 \cdot nH_2O$ in soluzione acquosa acidificata per la sintesi di $FePO_4 \cdot 2H_2O$, ha subito varie modifiche per superare problemi tecnici che man mano si sono evidenziati.
Le quantità in gioco nel processo di scale-up prevedevano volumi superiori a quelli normalmente utilizzati nei laboratori chimici, ma ben inferiori a quelli di un processo industriale. Operazioni continue e contemporanee come il riscaldamento, la miscelazione e la gestione sicura dei vapori acidi su una scala di alcune decine di litri hanno portato a provare ed a trovare soluzioni originali, attingendo anche ad apparecchiature e soluzioni tecniche di settori commerciali inconsueti.
La soluzione pensata inizialmente con contenitore in acciaio inox e camicia riscaldante esterna si è dimostrata non adeguata, perché il riscaldamento risultava limitato in temperatura (T_{max}= 60-65 °C) a causa delle notevoli dispersioni termiche.
La prima alternativa considerata è stata quella del riscaldamento diretto tramite una resistenza riscaldante (modello 102608699-Inderst S.r.l. da 2500W con termostato) immersa nella soluzione, questa a sua volta contenuta in un recipiente di materiale plastico. Il riscaldamento risultava efficace e rapido, con un discreto controllo della temperatura massima (90-95°C); l'inconveniente che si presentava era la disomogeneità del riscaldamento della soluzione (presenza di *hot spots*) e dell'agitazione della sospensione stessa, con conseguente cristallizzazione e deposizione del materiale solido sulla superficie stessa della resistenza, con difficoltà di recupero.
La soluzione migliorativa è stata il riscaldamento a bagnomaria. In questo caso la soluzione acidificata viene caricata in un ampio recipiente di vetro posto in un contenitore (di materiale plastico resistente alla T_{max} = 120°C) pieno d'acqua in cui è stata immersa la resistenza riscaldante precedentemente utilizzata (Fig. 3c). Il sistema è stato dotato di un coperchio attrezzato per supportare sia la testa del miscelatore (la cui asta si immerge nel contenitore di vetro), sia una presa per l'aspirazione dei vapori acidi che si sviluppano durante la digestione.
Dopo il viraggio della sospensione, si continua a riscaldare la sospensione per una decina di minuti e quindi la si lascia raffreddare a temperatura ambiente, dopo aver eliminato l'acqua del bagnomaria. Sono state fatte delle prove raffreddando velocemente la soluzione, così da avere tempi controllati e ridotti nel processo. I risultati dei test elettrochimici hanno dato un riscontro positivo, in quanto il valore di capacità

specifica risulta in linea con il valore del campione di riferimento ottenuto con procedura standard della stessa prova di processo.
Data l'importanza del viraggio dal giallo al rosa tenue, che indica chiaramente l'avvenuta formazione di $FePO_4 \cdot 2H_2O$, il controllo in un eventuale processo industriale potrebbe essere effettuato da un rivelatore cromatico. Nella fase di sperimentazione fin qui condotta, la valutazione del cambiamento di colore è stata effettuata in maniera diretta e macroscopica.

Forno e Cotture

La sperimentazione ha messo in evidenza che l'immissione del prodotto direttamente alle due diverse temperature di reazione (300°C e 550°C) porta ad un prodotto finale di buona qualità. È stata dimostrata anche la possibilità di utilizzare un forno già caldo solo per il primo trattamento a 300°C, in quanto a quella temperatura si verificano le reazioni più critiche della sintesi. In questo modo è possibile utilizzare un solo forno che abbia un controllore della temperatura temporizzato per la seconda rampa a 550°C. La fase di raffreddamento, se eseguita in atmosfera inerte o sottovuoto, permette di evitare l'ossidazione del materiale.
Per la fase di cottura sono stati utilizzati i forni ad alta temperatura già disponibili presso il laboratorio, sia due muffole contigue ma separate (Fig.5a) per la cottura alle due temperature di reazione già stazionarie, che un forno programmabile (Fig.5b) dove eseguire una unica cottura con una rampa di temperatura tra i 300°C e i 550°C.

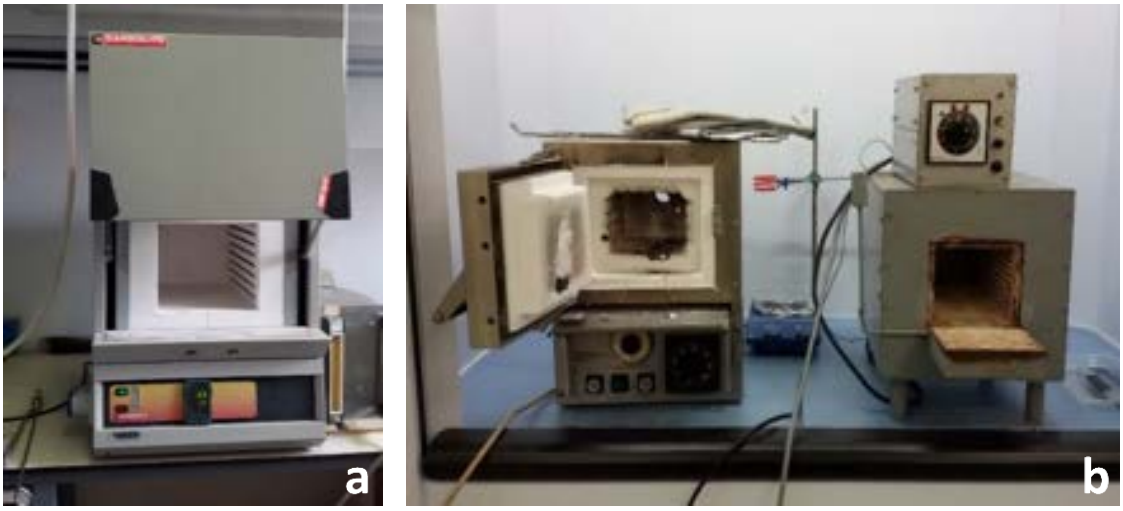


Figura 5. a) Muffole per le due fasi di cottura del $LiFePO_4$,
b) Forno con programmatore usato per entrambi le fasi di cottura del $LiFePO_4$

Per questa fase finale di cottura sono state indicate soluzioni alternative che potrebbero risultare più adeguate ad una scala industriale. Ad esempio sono stati proposti due forni contigui (fig. 6), isolati da setti mobili, in cui far scorrere una serie di contenitori con il materiale reagente. Una terza ulteriore camera potrebbe essere adibita al raffreddamento in atmosfera inerte o sotto vuoto.

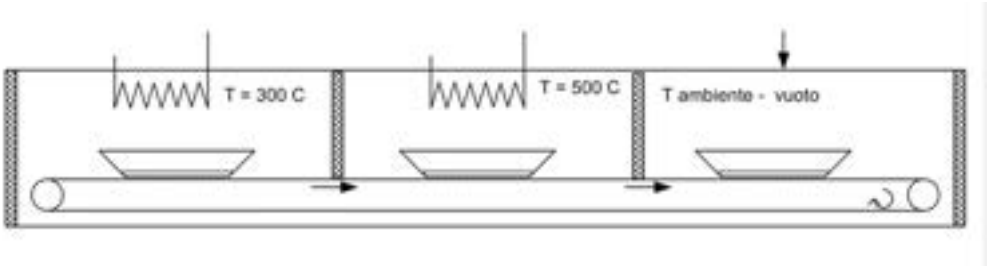


Figura 6. Forno a tunnel per le due fasi di cottura del $LiFePO_4$ (proposta)

Un' altra soluzione potrebbe essere l'utilizzo di un riscaldatore radiante in grado di erogare potenza variabile, così da garantire i due livelli di temperatura richiesti.
In entrambe le soluzioni tecniche (ancor di più nella seconda che riscalda esclusivamente per irraggiamento) è importante poter garantire uno strato compatto quanto più sottile possibile, così da avere un riscaldamento omogeneo dello strato di materiale.

Nella sperimentazione effettuata, si provvede a pressare manualmente, per quanto possibile in maniera omogenea, lo strato all'interno di un contenitore in vetro pyrex (il pyrex risulta adatto alle temperature richieste nelle cotture, senza apparenti modifiche delle sue qualità) prima dell'inserimento nel forno. La pressatura del materiale è importante perché crea un intimo contatto tra le particelle di $FePO_4$ e CH_3COOLi. Non è da escludere questa fase di pressatura delle polveri reagenti possa essere anch'essa automatizzata per rendere più ripetibili le due fasi di cottura.

Macinazione

La contemporanea riduzione di dimensione e miscelazione delle polveri di $FePO_4$ e CH_3COOLi, preliminare alla fase finale di cottura, è un passo critico sia come fenomeno chimico che come fase del processo industriale, in quanto per creare un intimo contatto tra le particelle dei due reagenti è ovviamente favorevole la riduzione delle dimensione. La soluzione adottata a livello di laboratorio (*ball milling*) risulta efficace, ma è difficilmente scalabile in una produzione industriale. La soluzione tecnica proposta è un mulino ad ultracentrifuga (Retsch mod. ZM200), adatto sia per la dimensione delle polveri prodotte che per la facilità di trattare anche grosse quantità di materiale, dati i ridotti tempi rapidi di miscelazione-frantumazione (pochi secondi).

Nelle prime prove effettuate con il mulino, anche se il materiale appariva estremamente ridotto in dimensioni (Fig. 7a) le prestazioni delle batterie a bottone realizzate con i materiale così prodotto non hanno dato buoni risultati (Cs: 80mAh/g). Prima di abbandonare l'ipotesi di utilizzo del mulino si è provato a sostituire il setto filtrante del mulino, questa volta con aperture di 0.08 mm, rispetto allo 0.15 mm precedente. Una tipica immagine SEM della miscela ottenuta è riportata in Fig. 6b. Le prestazioni delle batterie a bottone con tali polvere ha prodotto risultati interessanti e incoraggianti, rivalutando tale tecnica e confermando l'importanza delle dimensioni nella miscelazione dei due materiali.

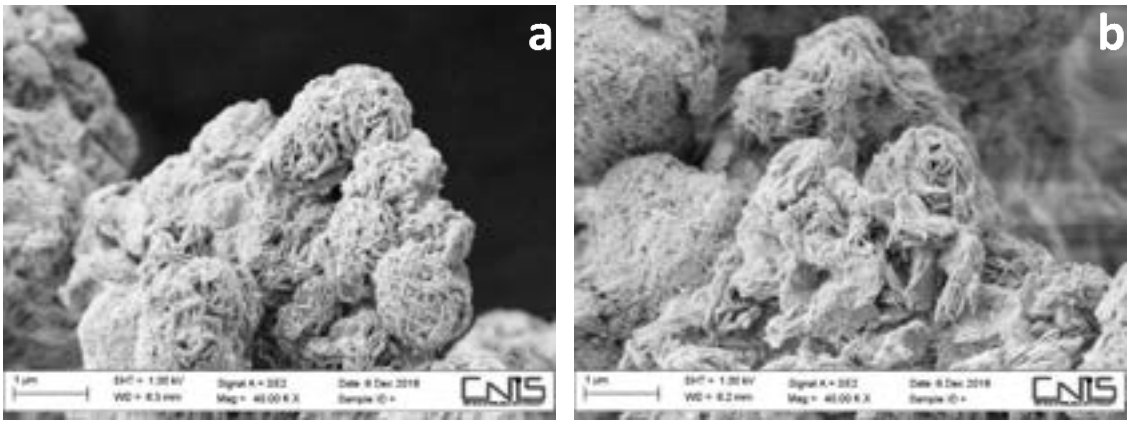


Figura 7. Immagini SEM della miscela $FePO_4$ e CH_3COOLi ottenute rispettivamente con mulino a ultracentrifuga con setaccio maglie 0,15 mm (a) e 0,08 mm (b).

Nel frattempo, come ulteriore alternativa, si è valutata la possibilità di utilizzare una macinazione a giara con sfere (giara da 1.2 L, con 10 sfere di diametro 1,5 cm e 6 sfere di diametro 1,2 cm). Anche se utilizzata con quantità di materiale inferiore a quanto suggerito dalla prassi (1/3 del volume di materiale, 1/3 in sfere) le prestazioni sono state discrete (capacità specifica circa 140 mAh/g).

Un aspetto da approfondire è il fenomeno del riscaldamento locale che potrebbe avvenire durante la fase di miscelazione-macinazione se questa è effettuata con *ball milling* o giara: in questi casi, infatti, il materiale è lasciato per più tempo (30 minuti nel *ball milling*, 1 h nella giara) in condizione di stress meccanico. Il materiale, quindi, oltre a frantumarsi e miscelarsi, potrebbe subire dei riscaldamento locali con una conseguente microfusione del CH_3COOLi e un maggiore possibile contatto di questo con le particelle di $FePO_4$. Nel caso del mulino, visti i tempi rapidi di miscelazione-frantumazione (pochi secondi), tale fenomeno dovrebbe non essere presente.

2.4 Risultati

Per validare le modifiche apportate al processo, il $LiFePO_4$ ottenuto in ciascuna prova è stato utilizzato per la realizzazione di elettrodi da inserire in batterie. In figura 8 sono confrontate le prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica (mAh/g) di un elettrodo realizzato con il materiale prodotto utilizzando la procedura ottimizzata e di un elettrodo realizzato con il materiale prodotto su scala di laboratorio.

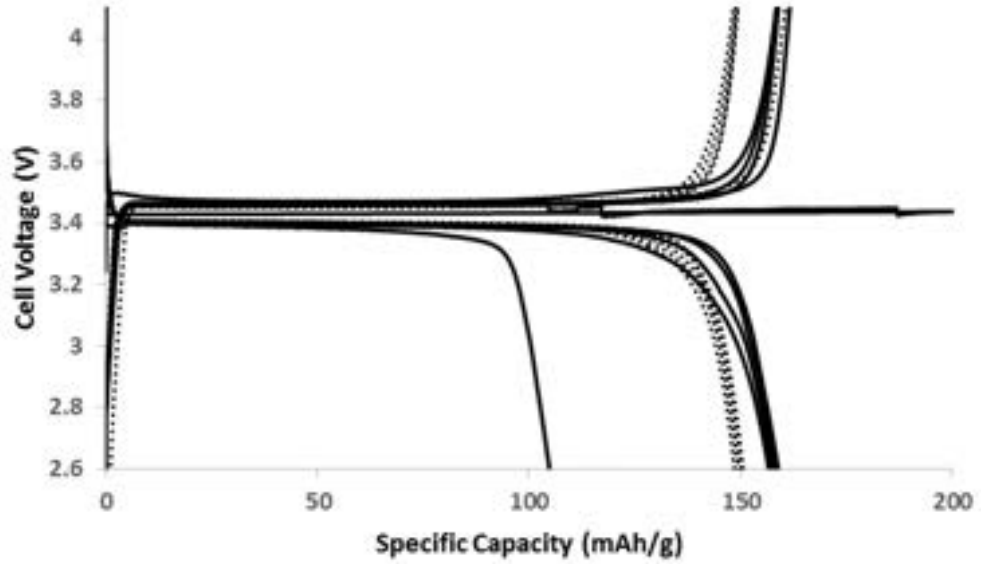


Figura 8. Confronto tra capacità del $LiFePO_4$ ottenuto su scala di laboratorio (····) e quello ottenuto secondo il processo ottimizzato (—) per i primi 5 cicli di carica/scarica delle batterie a C/10.

Come si può vedere, le prestazioni dei due elettrodi sono paragonabili, con capacità specifiche comprese per entrambi tra i 150 e i 160 mAh/g, quindi vicine alle massime prestazioni teoriche del materiale (170 mAh/g a C/10).

Come già detto, a tale risultato si è giunti attraverso una serie di prove, che hanno permesso di ottimizzare il processo su larga scala individuando i parametri critici che maggiormente influenzano le caratteristiche elettrochimiche finali del materiale. Di seguito si riportano i risultati ottenuti, evidenziando i parametri critici e l'ottimizzazione della procedura fase per fase.

Fase I. *Miscelazione dei precursori NaH_2PO_4 e $FeSO_4$ in presenza di H_2O_2, con conseguente formazione di $FePO_4 \cdot n\ H_2O$.*

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O + \tfrac{1}{2}\ H_2O_2 \xrightarrow{H_2O} FePO_4 \cdot nH_2O \downarrow + NaHSO_4 + H_2O$$

La reazione redox è istantanea e determina la formazione di $FePO_4 \cdot nH_2O$, che precipita come solido color crema. Se, dal punto di vista chimico, la reazione appare piuttosto semplice, dal punto di vista fisico è importante notare che il diverso stato di aggregazione del prodotto ottenuto influenza gli stadi successivi e si riflette sulle prestazioni finali del materiale. Come evidenziato in Figura 9, infatti, il solo aumento della velocità di mescolamento da 20 a 120 ml/min determina una diminuzione delle prestazioni elettrochimiche del $LiFePO_4$ finale, con capacità ridotte di oltre 20 mAh/g.

Fino ad ora non sono state condotte analisi strutturali su $FePO_4 \cdot nH_2O$; le ipotesi più probabili, però, sono che la diversa velocità di mescolamento dei precursori e – di conseguenza – di sintesi del prodotto possa influenzare la granulometria e/o il livello di idratazione.

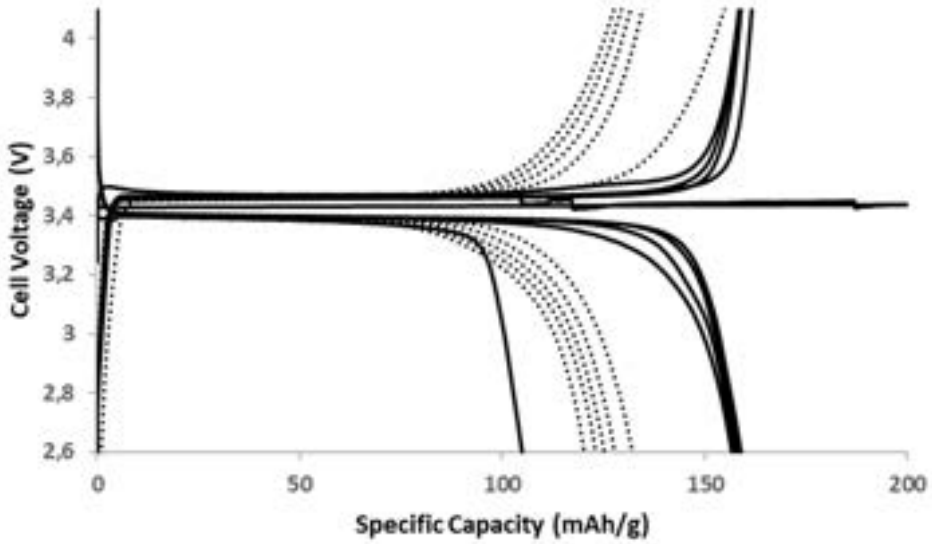


Figura 9. Confronto tra le capacità del $LiFePO_4$ ottenuto secondo il processo ottimizzato con mescolamento dei precursori a 20 mL/min (—) e quello ottenuto con mescolamento dei precursori a 120 mL/min (····) per i primi 5 cicli di carica/scarica delle batterie a C/10

Fase II. *Digestione di $FePO_4 \cdot n\ H_2O$ in H_3PO_4 per ottenere $FePO_4 \cdot 2\ H_2O$.*

$$FePO_4 \cdot nH_2O\ (s) + H_3PO_4 \xrightarrow{75°C} FePO_4 \cdot 2H_2O + H_3PO_4 + (n\text{-}2)\ H_2O$$

La reazione, che avviene a temperatura di 70-80°C, permette di ottenere $FePO_4 \cdot 2\ H_2O$ cristallino. Sono ancora in corso studi atti a determinare la necessità di utilizzare un precursore preparato di fresco. In letteratura sono descritte 2 fasi principali di $FePO_4 \cdot 2\ H_2O$, strengite e fosfosiderite, la prima ortorombica e la seconda monoclina. Secondo quanto riportato in letteratura, la cristallizzazione in strengite è favorita a pH 3-4, mentre quella a fosfosiderite risulta facilitata a pH 1-2 (Chem. Mater. 2003, 15, 5051-5058). Le condizioni operative su scala di laboratorio già sviluppate e descritte in report precedenti sono tali per cui si ottiene fosfosiderite. Per valutare l'importanza della struttura, sono state effettuate diverse prove variando la temperatura, il pH e il tempo di reazione, ma si è ottenuto sempre fosfosiderite o, al massimo, una miscela in cui la fosfosiderite rappresentava comunque la componente principale. A quanto pare, però, la struttura cristallina non è cruciale: la presenza, sia pur minoritaria, di strengite, infatti, non altera la prestazione elettrochimica finale. L'andamento della reazione si segue facilmente perché la transizione da $FePO_4 \cdot n\ H_2O$ a $FePO_4 \cdot 2\ H_2O$ determina un cambiamento di colore della miscela dal giallo/crema al rosa pallido.

Fase III. *Anidrificazione di $FePO_4 \cdot 2\ H_2O$.*

$$FePO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{300°C} FePO_4 + 2H_2O\uparrow$$

La fase di anidrificazione prevede semplicemente un passaggio in stufa a 300°C fino a costanza di peso. La temperatura è stata scelta sulla base di termogravimetrie già descritte in report precedenti. A seconda dell'acqua di idratazione presente oltre a quella di cristallizzazione, si sono registrate perdite in peso comprese tra il 19 e il 27%.

Fase IV. *Sintesi di LiFePO4*.

$$FePO_4 + CH_3COOLi + 1.75\ O_2 \xrightarrow[\text{ii. } 550°C,\ 30'}{\text{i. } 300°C,\ 30'} LiFePO_4 + 2CO_2\uparrow + 1.5\ H_2O\uparrow$$

L'ultima fase del processo sembra essere la più complessa, in quanto sono possibili molte reazioni collaterali. Prima della cottura, le polveri di $FePO_4$ e CH_3COOLi anidre vanno miscelate a fondo e compattate. Su scala di laboratorio, l'operazione di miscelazione viene effettuata tramite un mulino a sfere con movimento planetario. Il set-up a disposizione, però, permette di lavorare al massimo circa 30 g di $FePO_4$ per volta, ed appare difficilmente scalabile. Per maggiori quantità di polvere si sono qui utilizzati sia un mulino a macinazione che un mulino a sfere con movimento orizzontale, quest'ultimo dotato di giare con capienza di 400 cc di materiale. In figura 10 sono riportate le capacità specifiche del $LiFePO_4$ ottenuto dopo miscelazione dei precursori con il metodo del mulino con movimento planetario e con movimento orizzontale.

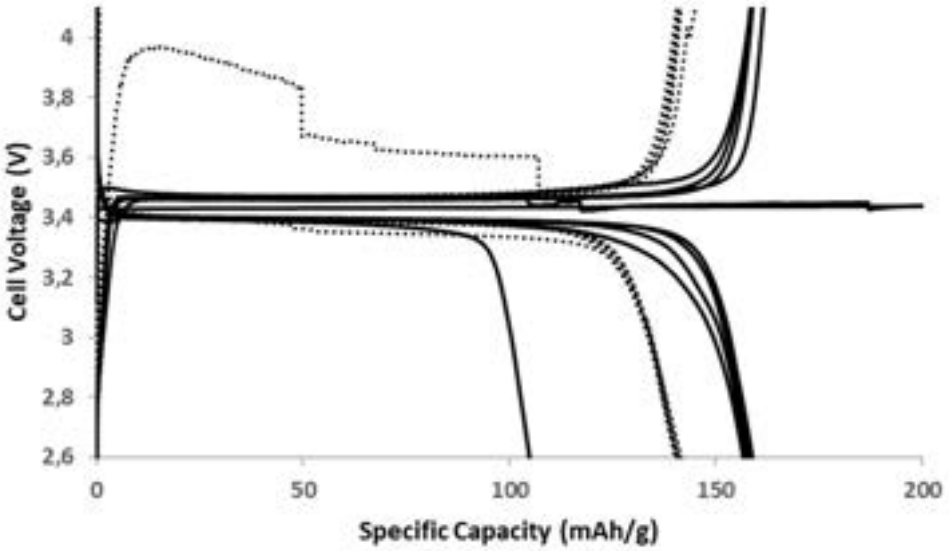


Figura 10. Confronto tra le capacità del $LiFePO_4$ ottenuto secondo il processo ottimizzato con miscelazione di $FePO_4$ e CH_3COOLi in mulino a sfere con movimento planetario (—) e quello ottenuto con miscelazione di $FePO_4$ e CH_3COOLi in un più capiente mulino a sfere con movimento orizzontale (gira giare) (····) per i primi 5 cicli di carica/scarica delle batterie a C/10.

Dal grafico appare evidente che, nelle condizioni fino ad ora utilizzate, la miscelazione in mulino a sfere con movimento planetario è preferibile a quella in mulino a sfere con movimento orizzontale (gira giare), dato che, con quest'ultima, la capacità specifica scende fino a sotto 140 mAh/g. Bisogna dire, però, che la giara del mulino con movimento orizzontale non è stata mai utilizzata a pieno carico e, inoltre, il processo non è stato ottimizzato in termini di numero di sfere e tempo di rotazione. Per questo punto del processo sarebbe necessario un supplemento di sperimentazione.
L'utilizzo di un mulino a ultracentrifuga si presenta più vantaggioso per l'eventuale scale-up industriale, sia per semplicità che per le quantità trattate. Mentre nel caso precedente la macinazione avviene tramite urti successivi del materiale con le sfere inserite nella giara, nel caso del mulino a ultracentrifuga si ha una macinazione veloce tramite lame e successiva setacciatura delle particelle ottenute. Dal punto di vista della produzione su grande scala, quindi, l'uso del mulino a ultracentrifuga permetterebbe la preparazione di maggior quantità di materiale ed una più facile standardizzazione del processo. Le dimensioni delle particelle ottenute dipendono dal tipo di setaccio utilizzato.
Le prestazioni delle batterie preparate con il $LiFePO_4$ ottenuto dopo miscelazione dei precursori con i diversi metodi sono riportate in figura 11.
Appare evidente che il setaccio di dimensioni maggiori non garantisce una sufficiente miscelazione di $FePO_4$ e CH_3COOLi, che si ripercuote sulla capacità del materiale finale, che scende sotto i 130 mAh/g. Questa prova, in cui si utilizzano due setacci in grado di produrre polveri di *mesh* differente, dimostra l'importanza delle dimensioni in questa fase. Occorre, però, ancora valutare accuratamente fino a che dimensione minima è possibile ed utile spingersi.
Infine, alcune considerazioni vanno fatte sul processo ad alta temperatura e sulla successiva fase di raffreddamento. Su scala di laboratorio sono stati utilizzati due forni, preriscaldati rispettivamente a 300°C

e a 550°C: in realtà, $LiFePO_4$ ottenuto utilizzando un solo forno, inizialmente preriscaldato a 300°C e portato successivamente a 550°C senza soluzione di continuità, ha mostrato capacità specifica paragonabile al primo. Da questo risultato appare evidente che il controllo della temperatura nel primo passaggio è determinante. Su scala di laboratorio, inoltre, a fine reazione il campione viene raffreddato in essiccatore sottovuoto: materiale di pari capacità è stato ottenuto tramite raffreddamento lento sotto azoto, mentre un raffreddamento lento in aria ha sempre portato alla formazione di ossidi di ferro (III).

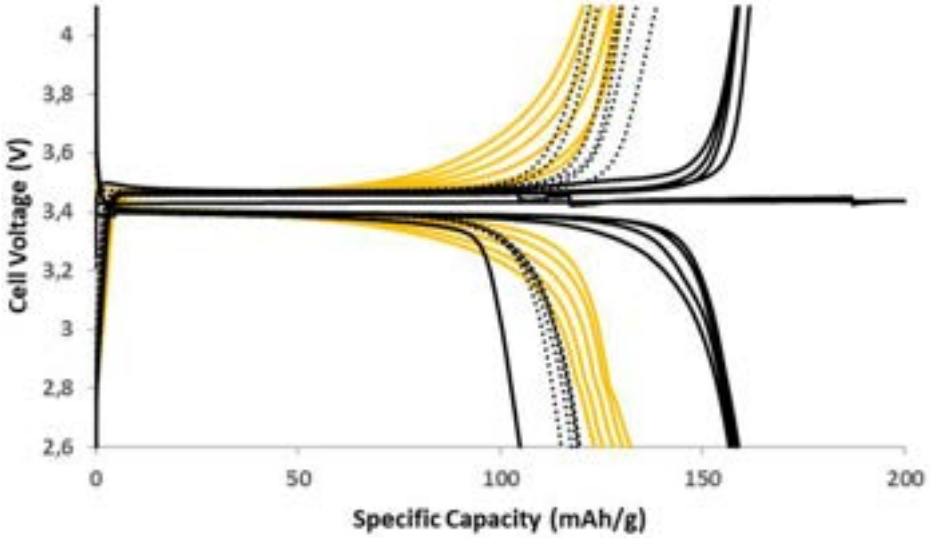


Figura 11. Confronto tra le capacità del $LiFePO_4$ ottenuto secondo il processo ottimizzato con miscelazione di $FePO_4$ e CH_3COOLi in mulino a sfere con movimento planetario (—) e quello ottenuto con miscelazione di $FePO_4$ e CH_3COOLi tramite mulino a ultracentrifuga con setaccio largo (0.15 mm) (····) e setaccio stretto (0.08mm) (—) per i primi 5 cicli di carica/scarica delle batterie a C/10

Dal punto di vista del bilancio di massa, bisogna sottolineare che la fase IV ha rese di circa 98%. Le conversioni di tutte le reazioni sembrano quantitative, e dunque le rese sono influenzate essenzialmente dai processi di purificazione e isolamento dei diversi intermedi. Le maggiori perdite si hanno nelle fasi I e II, perché parte del prodotto resta depositato negli spazi morti del sistema di filtrazione.
In particolare, utilizzando le procedure di processo di piccola scala (quindi centrifugazione invece che filtrazione), la resa delle prime 3 fasi è del 68,2%. Nel processo ottimizzato per la produzione su larga scala, invece, a partire da 8,45 mol (2,348 kg) di $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ si sono ottenute 5,08 mol (766,8 g) di $FePO_4$, con una resa complessiva sulle prime 3 fasi del 60,1%. La leggera diminuzione della resa si può attribuire alla perdita di materiale in fondo al filtro a tamburo dopo ogni passaggio di filtrazione/lavaggio.

3 Conclusioni e sviluppi futuri

Con le apparecchiature selezionate ed acquisite nel primo anno di attività si è realizzato un piccolo impianto pilota per la produzione di $LiFePO_4$. Le apparecchiature sono risultate quasi tutte adeguate e funzionali al processo in studio, e solo alcune hanno richiesto piccole modifiche o sostituzioni.
Si è quindi cominciato a produrre del materiale, in quantità piccole ma significative, mettendo a punto una metodologia di verifica dei prodotti intermedi, controllando che la qualità del $LiFePO_4$ finale prodotto avesse prestazioni elettrochimiche paragonabili a quello prodotto originariamente in laboratorio (Cs di riferimento pari a 140 mA/g).
I primi risultati ottenuti non sono stati soddisfacenti e, procedendo a ritroso, l'attenzione della sperimentazione si è focalizzata dapprima sulle fasi di cottura, quindi su quella della digestione ed infine sulle prime fasi miscelazione-filtrazione definendo una procedura sperimentale che ha permesso di ottenere buoni risultati con produzione di $LiFePO_4$ con capacità specifica di 160 mAh/g.
Per ogni fase del processo sono state fissate la sequenza di operazioni e le condizioni operative più adatte, quali le portate di alimentazione alle apparecchiature, i tempi di mescolamento, la sequenza di aggiunta dei reagenti, le temperature di mescolamento e cottura/disidratazione, le velocità di rotazione filtro e mulino.
La macinazione con *ball milling* è apparsa come quella più efficace, anche se non scalabile in un eventuale processo industriale. Ad ogni modo, l'utilizzo di mulino a ultracentrifuga o della giara, pur presentando risultati finali leggermente inferiori, sono risultati promettenti e degni di verifiche ed affinamenti ulteriori.
Dopo aver valutato tutte le criticità del processo ci si è focalizzati sulla produzione delle quantità di $LiFePO_4$ richieste (2 kg). Operare con quantità consistenti ed in maniera discontinua (batch), come si è fatto durante tutta la sperimentazione, comporta una aumento dei tempi di carica e scarica dei reagenti e prodotti come pure dei tempi di lavorazione del materiale (filtrazione, cotture, raffreddamento, ecc.).
Si è notato che questi tempi morti, specialmente nelle prime due fasi (miscelazione/filtrazione), possono apportare variazioni critiche ed indesiderate nell'aggregazione del materiale in sospensione e l'unico modo per ovviare a questo problema sembra essere quello di far avvenire, per quanto possibile, la sequenza di queste operazioni in continuo.
Ad esempio (fig. 12 - sinistra) nella prima fase, operando in maniera discontinua, abbiamo che il prodotto della miscelazione scaricato nella vasca di raccolta (ma vale anche per i reagenti 1 e 2) per tutto il tempo della miscelazione possono apportare modifiche alla stato di aggregazione del materiale in sospensione. Lo stesso accade per la soluzione prodotta dalla miscelazione del solido estratto dal primo filtro da inviare al secondo filtro.

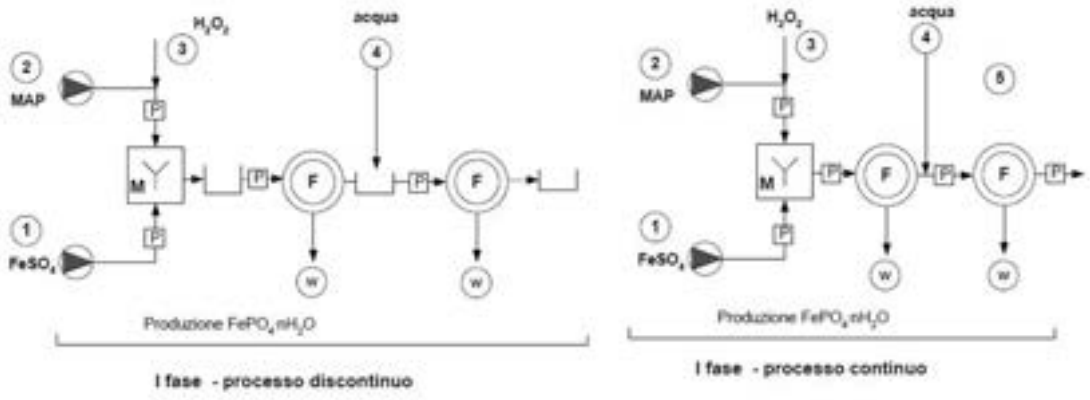


Fig. 12 - fase I: processo discontinuo e continuo

Nel processo continuo (a destra in fig. 12), evitando accumuli intermedi e pompando la soluzione prodotta alle apparecchiature successive, si limitano i tempi di ristagno e l'eventuale aggregazione del prodotto.
La soluzione per evitare questi accumuli sarebbe quella di far avvenire per quanto possibile tutto il processo in continuo, come riportato in fig. 13: inserendo alcune pompe dosatrici (P nello schema) lungo il processo sarebbe possibile far avvenire le prime due fasi in modo quasi-continuo, la discontinuità essendo

rappresentata dalla fase di digestione, che potrebbe essere effettuata in due o più reattori di digestione in parallelo.

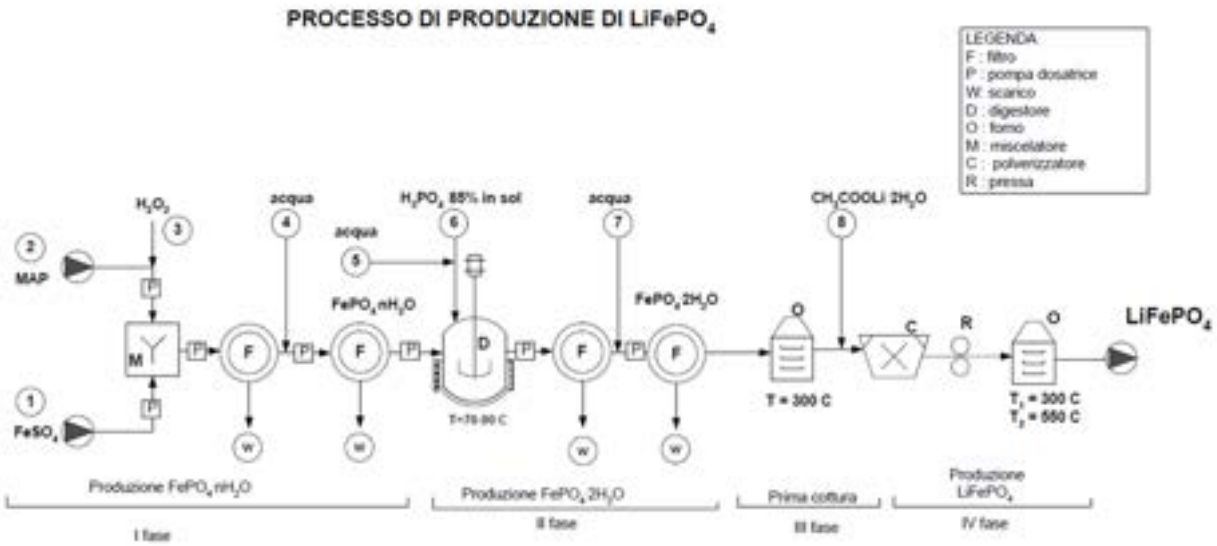


Figura 13. Schema di processo continuo per la produzione di $LiFePO_4$ (proposta)

Nella modalità *step-by-step* in cui è stata condotta la presente sperimentazione, la dotazione di apparecchiature a disposizione non ha permesso di effettuare più di una filtrazione alla volta e quindi i tempi di ogni singola operazione si sono sommati, allungando sensibilmente la durata richiesta per svolgere l'intero processo sino ad arrivare al prodotto finito. Nel caso di un processo continuo ideale, con l'utilizzo di ulteriori pompe e sistemi di filtrazione, si potrebbero ottenere i 2 kg di prodotto desiderato in un tempo stimato di ca. 80 ore.

Queste considerazioni ci portano a pensare che in un processo industriale le prime due fasi dovrebbero essere svolte per quanto possibile in modalità continuo, con un primo accumulo di materiale semifinito ($FePO_4 \cdot 2H_2O$) all'inizio della prima fase di cottura (essiccamento in ambiente secco). Un vantaggio non secondario di effettuare il processo in modo continuo è che i volumi morti presenti in ogni apparecchiatura sarebbero costanti rispetto al quantitativo totale di materiale trattato, aumentando così la resa complessiva del processo.

Un altro aspetto critico del processo che dovrebbe essere studiato è la gestione e i metodi di smaltimento (e/o eventuale riciclo) delle correnti residue prodotto nel corso del processo, in particolare gli scarti liquidi prodotti dalle due filtrazioni.

Poiché eventuali sviluppi sperimentali, quali appunto quelli finalizzati alla realizzazione e operazione in continuo del processo e lo studio e la verifica sperimentale del trattamento e/o riciclo dei residui di lavorazione del processo stesso, comportano un notevole impegno, appare critica la presenza, l'interesse ed il coinvolgimento di un partner interessato agli sviluppi industriali di un tale processo.

4 Bibliografia

1. F.A. Scaramuzzo, C. Paoletti, S. Galli, P.P. Prosini, M. Pasquali “Synthesis of LiFePO4 for Li/Li-ion Batteries: a Kilo-Lab Tale” Eurasia Conference on Chemical Sciences - EuAsC2S-15, Roma, 5-8 Settembre 2018.
2. Report RdS/PAR2016/160 Settembre 2017.
3. Report RdS/PAR2016/159 Settembre 2017.