



**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per  
l'Energia**

## D2.12 Caratterizzazione di materiale catodico per sistemi di accumulo elettrochimico ai fini della valorizzazione

V. Piergrossi, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, F. Forte, M.  
Tammaro, D. Fontana



D2.12, CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALE CATODICO PER SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO AI FINI DELLA VALORIZZAZIONE

V. Piergrossi, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, F. Forte, M. Tammaro, D. Fontana (ENEA SSPT-USER-T4RM)

Novembre 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: IEMAP

Work package: WP2: Materiali sostenibili per accumulo elettrochimico dell'energia

Linea di attività: *Recupero sostenibile di materiali da sistemi di accumulo elettrochimico a fine vita. LA2.10*

*Caratterizzazione chimica delle matrici*

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Danilo Fontana, ENEA

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 CONTESTO DI RIFERIMENTO .....	6
2.2 SVILUPPO DI UNA METODOLOGIA PER LA CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL MATERIALE CATODICO .....	8
2.2.1 <i>Studio bibliografico preliminare su impieghi e caratteristiche delle batterie al litio</i> .....	8
2.2.2 <i>Catodi NMC e LFP: proposta di sviluppo</i> .....	12
2.2.3 <i>Scelta della tecnica analitica</i> .....	13
2.2.4 <i>Preparativa dei campioni</i> .....	15
2.2.4.1 Scelta della tipologia di catodo NMC .....	16
2.2.4.2 Caratteristiche fisiche dei materiali impiegati .....	16
2.2.4.3 Misura del contenuto di umidità .....	17
2.2.4.4 I campioni .....	18
2.2.4.5 Lisciviazione .....	19
<b>Prove preliminari</b> .....	19
<b>Test di solubilizzazione</b> .....	21
2.2.4.6 Acidificazione .....	26
2.2.5 <i>Definizione e ottimizzazione dei parametri strumentali</i> .....	26
2.2.5.1 Calibrazione .....	26
<b>Scelta delle lunghezze d'onda di prima ipotesi</b> .....	26
<b>Scelta delle lunghezze d'onda ottimali per gli elementi chimici oggetto del metodo</b> .....	29
2.2.5.2 Range di rilevabilità ottimali .....	38
2.2.6 <i>Analisi dei campioni</i> .....	45
3 CONCLUSIONI .....	51
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	52

## Sommario

Il presente report descrive le attività svolte nell'ambito della linea LA 2.10 incentrate sullo sviluppo di una metodologia per la caratterizzazione chimica di polveri catodiche sintetiche di batterie al litio di tipo NMC (litio-nichel-manganese-cobalto) a ridotto contenuto di cobalto e di tipo LFP (litio-ferro-fosfato).

L'intero percorso metodologico di lavoro è suddivisibile nei seguenti step concettuali ed operativi:

- Studio bibliografico preliminare sull'evoluzione della composizione chimica dei catodi delle batterie agli ioni di litio,
- Scelta della tipologia di catodo da sintetizzare,
- Scelta della tecnica analitica,
- Sviluppo e verifica del metodo di caratterizzazione.

In base allo studio bibliografico preliminare condotto, è stato possibile desumere che per motivi connessi agli elevati costi del cobalto, alla sua disponibilità ed alle criticità legate alle condizioni di estrazione nelle miniere dislocate principalmente in Africa Centrale, la comunità scientifica concorda nel prevedere in futuro una progressiva perdita di quote di mercato delle batterie LCO (litio e ossido di cobalto) a favore delle celle NMC, LFP e NCA (litio-nichel-cobalto-ossido di alluminio).

In base a tali considerazioni è stato scelto di incentrare l'attività sperimentale sui catodi NMC e LFP, e di approfondire ulteriormente l'analisi bibliografica concentrando l'attenzione sul percorso di sviluppo tecnologico compiuto nei confronti di tali tipologie di catodo.

Ai fini della caratterizzazione oggetto del presente studio è stata selezionata come tecnica analitica la spettroscopia ad emissione atomica al plasma generato da microonde MP-AES (Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy) che permette di rilevare gli elementi oggetto di studio (Co, Mn, Li, Ni, Fe, P) con ottima sensibilità e limiti di rivelazione pari al ppb in soluzioni acide molto concentrate, riducendo il numero di operazioni di preparativa propedeutiche allo svolgimento delle analisi.

Le operazioni di preparativa ai fini della caratterizzazione dei materiali catodici consistono come prima fase nella realizzazione di campioni sintetici di polveri catodiche allo scopo di replicare il contenuto in metallo dei catodi NMC; la seconda fase comprende le operazioni di preparazione del campione propedeutiche all'impiego della tecnica analitica di spettroscopia ad emissione.

Al fine di verificare l'efficacia del metodo di caratterizzazione sviluppato, sono stati confrontati i bilanci di materia ricavati dai risultati delle analisi condotte sui campioni.

I risultati ottenuti confermano, per gli elementi oggetto del presente studio (Li, Mn, Co, Ni, Fe, P), valori del contenuto di metallo coerenti con il valore atteso.

## 1 Introduzione

Mission Innovation è un'iniziativa che catalizza azioni e investimenti in ricerca, sviluppo e dimostrazione per rendere l'energia pulita accessibile, attraente e accessibile a tutti. In questa ottica rappresenta quindi uno strumento per accelerare i progressi verso gli obiettivi dell'accordo di Parigi, l'ambizioso traguardo "net-zero", apportando un significativo impatto sulla vita dei cittadini.

La Piattaforma Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform -IEMAP), finanziata nell'ambito dell'accordo di programma Mission Innovation 2021–2024 stipulato fra il MiSE (adesso MASE) e l'ENEA è uno strumento progettato, sviluppato ed implementato integrando tecnologie esistenti, finalizzato all'individuazione, l'analisi e la sintesi di nuovi materiali.

Attraverso tale strumento si intende mettere a sistema informazioni e traguardi tecnologici raggiunti nel campo dell'energia focalizzando l'attenzione su tecnologie sviluppate in materia di *batterie, elettrolizzatori e fotovoltaico* accelerandone la fruibilità ed evidenziandone le interconnessioni.

Le attività sperimentali descritte nel presente report rientrano nel tema di attività *Recupero sostenibile di materiali da sistemi di accumulo elettrochimico a fine vita*: la LA2.10 "Caratterizzazione chimica delle matrici" è incentrata sullo sviluppo di una metodologia per la caratterizzazione chimica di materiali catodici; pertanto, appartengono al dominio di tecnologie sviluppate sul tema delle *batterie* nell'ambito della piattaforma IEMAP. Stante l'obiettivo della piattaforma IEMAP, coerentemente con il principio di accelerazione del trasferimento di informazioni sul tema dei materiali avanzati per applicazioni nel settore energia, le attività sperimentali di *caratterizzazione* dei materiali catodici portate a termine nell'ambito della linea LA2.10 sono state svolte sulla base di approcci metodologici di preparazione, solubilizzazione e caratterizzazione chimica dei campioni tali da essere applicabili all'intera categoria dei catodi realizzati per batterie al litio, garantendo quindi l'esportabilità del metodo di caratterizzazione sviluppato nel più ampio settore delle celle LIB.

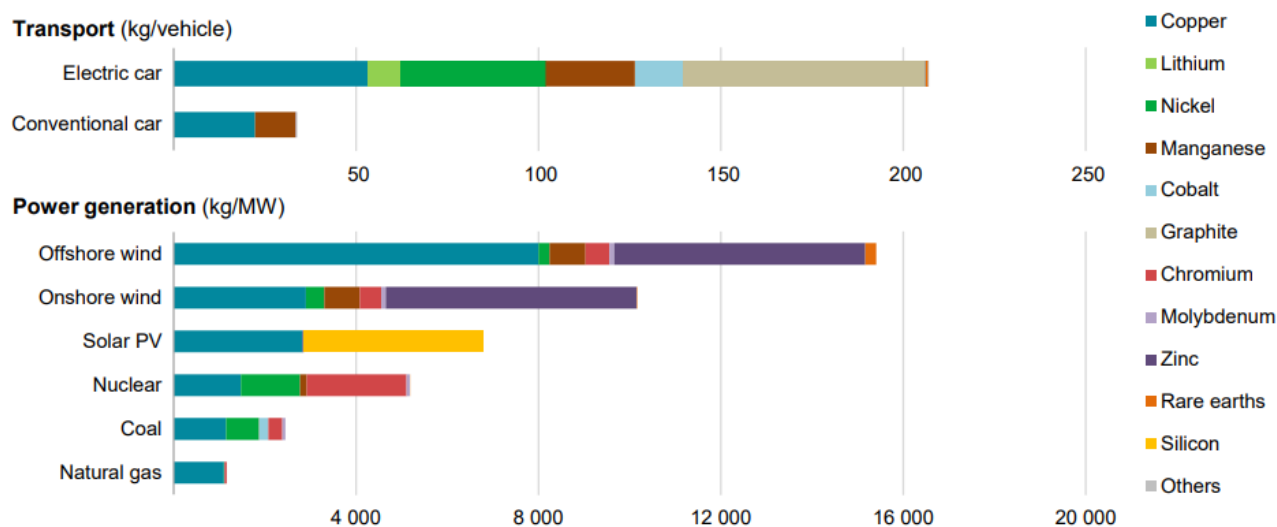
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Contesto di riferimento

Il processo di transizione energetica recentemente intrapreso dalle istituzioni, sia a livello europeo che nazionale, pone l'ottimizzazione e l'impiego di sistemi di accumulo dell'energia quale soluzione tecnologica essenziale per il raggiungimento di obiettivi strategici come la realizzazione di un *sistema infrastrutturale moderno per la mobilità sostenibile e la progressiva decarbonizzazione di tutti i settori* [1].

Il rapido sviluppo di tecnologie energetiche cosiddette "pulite", come parte delle transizioni energetiche, implica, rispetto alle tecnologie basate su fonti di origine fossile, un aumento significativo della domanda di materie prime minerarie. La costruzione di impianti solari fotovoltaici, parchi eolici e veicoli elettrici richiedono generalmente più minerali rispetto alle fonti tradizionali.

In Figura 1 è riportato un confronto tra la quantità di minerali (kg/veicolo) necessari alla realizzazione di un'automobile elettrica e quella di un'automobile tradizionale, e la quantità di risorse minerarie necessarie per MW di potenza prodotta al variare del tipo di fonte energetica.



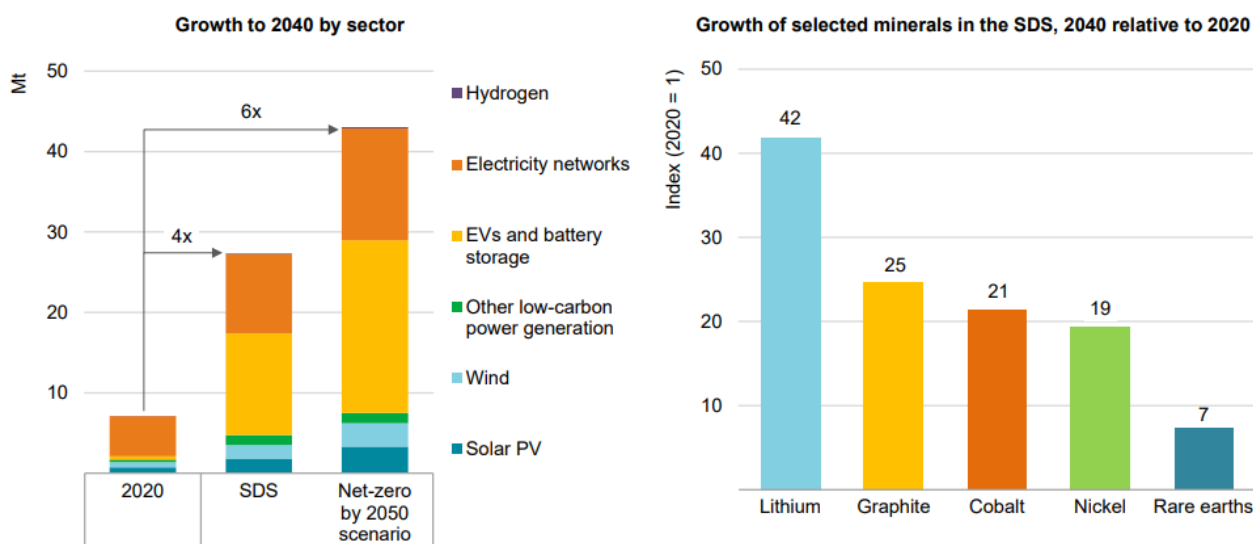
**Figura 1 Minerali utilizzati in tecnologie energetiche pulite selezionate (fonte: United Nations-International Energy Agency, IEA 2021 [2])**

Come deducibile dalle stime dell'International Energy Agency rappresentate in Figura 1, un sistema energetico alimentato da tecnologie energetiche pulite è profondamente diverso da uno alimentato da fonti di origine fossile. La costruzione di impianti solari fotovoltaici, parchi eolici e veicoli elettrici richiede generalmente più minerali rispetto alle fonti tradizionali.

Un'auto elettrica richiede mediamente una quantità di materie prime minerarie pari a 6 volte quella di un'auto convenzionale e un impianto eolico on-shore richiede una quantità pari 9 volte quella richiesta da una centrale termica alimentata a gas [2]. Fino alla metà degli anni 2010, il settore energetico rappresentava una porzione contenuta della domanda totale di materie prime minerali. Attualmente, grazie a un'accelerazione politica a favore della green economy osservabile a livello comunitario, le tecnologie per l'energia pulita stanno diventando il segmento produttivo la cui domanda di risorse minerarie risulta in più rapida crescita.

Per quanto riguarda la domanda di risorse minerarie in Figura 2 è riportata una proiezione al 2040 della domanda di litio, grafite, cobalto, nickel e terre rare (queste ultime usando il neodimio come elemento

indicatore) da parte del settore dell'energia pulita, e una quantificazione della crescita di tale domanda normalizzata rispetto ai valori osservati nel 2020.



**Figura 2** Proiezione della domanda da parte del settore dell'energia pulita di alcuni minerali di interesse (fonte: United Nations-International Energy Agency, IEA 2021 [2])

Le previsioni al 2040 sono state elaborate secondo lo scenario denominato “SDS = Sustainable Development Scenario”, tenendo in considerazione la domanda di materie prime minerarie che si avrebbe se il percorso di sviluppo politico ed economico intrapreso fosse coerente con il raggiungimento degli obiettivi dell'Accordo di Parigi [3]. Le previsioni al 2050 sono state elaborate ipotizzando il raggiungimento di un'economia basata sul principio denominato “carbon neutrality” (net-zero greenhouse gas emissions), ovvero di un bilanciamento tra emissioni di gas serra generate ed emissioni riassorbite [4].

In base alle stime IEA il raggiungimento degli obiettivi dell'Accordo di Parigi comporterebbe una quadruplicazione del fabbisogno di minerali per le tecnologie energetiche pulite entro il 2040, l'obiettivo di zero emissioni di gas serra al 2050, ne richiederebbe sei volte di più, si stima dunque che il settore energetico diventerà uno dei principali consumatori di minerali.

Per le ragioni descritte l'importanza nella transizione energetica rivestita dalle batterie impiegate in sistemi di stoccaggio energetico e nell'autotrazione, comporta la necessità di sviluppare e adottare tecnologie di accumulo energetico caratterizzate da un elevato grado di *eco-innovazione*. In tal senso l'obiettivo da porre alla base dei processi di sviluppo tecnologico è la progettazione di batterie i cui componenti principali (elettrodi, elettrolita, separatore) siano realizzati con ridotto contenuto di materie prime critiche e con materiali performanti e riciclabili.

Adottare già nella fase di progettazione degli elettrodi i principi guida di circolarità e di riduzione dei rifiuti, privilegiando materie prime minerarie riciclabili, aiuterà a fronteggiare la sfida dettata dalla sempre più rapida crescita della domanda di minerali da parte del mercato energetico.

## 2.2 Sviluppo di una metodologia per la caratterizzazione chimica del materiale catodico

La prima fase dell'attività di ricerca sperimentale (linea LA2.10) è dedicata allo sviluppo di una strategia per la realizzazione di campioni rappresentativi della matrice, e allo sviluppo del metodo di caratterizzazione chimica del materiale catodico sintetizzato.

L'intero percorso sperimentale propedeutico alla definizione del metodo di caratterizzazione ricercato è suddivisibile nei seguenti step operativi:

- Studio bibliografico preliminare sull'evoluzione nel settore delle batterie al litio,
- Scelta dei catodi oggetto di studio,
- Scelta della tecnica analitica,
- Preparazione dei campioni rappresentativi della matrice da sottoporre alle analisi strumentali,
- Definizione e ottimizzazione del metodo strumentale (parametri strumentali, limiti di rivelabilità, interferenti),
- Analisi dei campioni
- Elaborazione dei dati.

### 2.2.1 Studio bibliografico preliminare su impieghi e caratteristiche delle batterie al litio

Le batterie agli ioni di litio (Lithium-ion battery LIB) rappresentano attualmente la tecnologia dominante per il funzionamento di dispositivi elettronici portatili e la soluzione tecnologica di punta per l'emergente settore dei veicoli elettrici.

Le LIB hanno una combinazione ineguagliabile di alta energia e di densità di potenza. La loro elevata efficienza energetica rende tale soluzione potenzialmente utilizzabile anche in applicazioni connesse all'ottimizzazione delle reti di distribuzione elettrica migliorando la qualità e la disponibilità dell'energia raccolta da impianti eolici, fotovoltaici e geotermici, contribuendo così ad una maggiore diffusione delle energie da fonti rinnovabili ed al raggiungimento di un'economia energeticamente sostenibile. Viste le consistenti potenzialità delle batterie litio-ione, il settore industriale e le istituzioni hanno mostrato un concreto interesse che ha permesso negli ultimi anni un cospicuo incremento dell'attività di produzione e di ricerca [5]. Gli sforzi tecnologici e scientifici portati a termine negli ultimi due decenni (periodo 2000-2020) hanno portato alla standardizzazione di 5 famiglie di batterie litio-ione ad oggi disponibili in commercio caratterizzate da diverse caratteristiche chimiche e prestazioni di accumulo energetico, dunque da un diverso grado di consolidazione della loro presenza nel mercato produttivo.

Di seguito si riporta l'elenco delle tipologie di LIB, e relative caratteristiche, maggiormente diffuse suddivise in base alla composizione chimica dei materiali impiegati per la realizzazione dei rispettivi catodi.

#### ▪ **Lithium Cobalt Oxide (LiCoO<sub>2</sub>)-batterie LCO.**

Le batterie LCO sono caratterizzate da elevata capacità (Ampere-ora) ed energia specifica, dunque particolarmente adatte a dispositivi elettronici portatili.

#### ▪ **Lithium Manganese Oxide (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>)-batterie LMO.**

Le batterie LMO dotate di struttura "a spinello" (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sono caratterizzate da un'ottima stabilità termica ma da una durata ridotta. Tali caratteristiche permettono il loro impiego in prestazioni di potenza come attrezzi elettrici e sistemi a propulsione elettrica.



Le batterie LMO di tipo stratificato  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  offrono elevata energia specifica, lunga durata ed ottima stabilità termica, rendendo tale tecnologia ideale per dispositivi elettronici portatili [6].

▪ **Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ )-batterie NMC**

I catodi delle batterie NMC sono tipicamente composti da nickel, presente al 60%, e da manganese e cobalto presenti al 20%, e tale materiale catodico attivo rappresenta circa il 31-35% della massa dell'intero catodo [7]. La batteria NMC è caratterizzata da una bassa resistenza interna ed elevata potenza specifica, proprietà che la rendono promettente per il settore dell'autotrazione elettrica. La capacità di accumulo dei catodi NMC è stata aumentata incrementando gradualmente il contenuto di nichel (es. NMC 111, NMC 622, NMC 811) [8]. Secondo i dati Avicenne Energy, si prevede un incremento del CARG (Compound Annual Growth Rate) pari al 18% di tale materiale catodico entro il 2030 [9].

▪ **Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )-batterie NCA**

La batteria con catodo  $\text{LiNiCoAlO}_2$  ha molte somiglianze con la batteria NMC, di cui rappresenta uno sviluppo ulteriore. Offre alta energia specifica, ragionevole buona potenza specifica, e vita lunga. L'aggiunta di alluminio dà alla sua chimica grande stabilità [10]. Il suo impiego non è ancora diffuso nel settore dello stoccaggio di energia, tuttavia, visto l'elevato costo, occupa una nicchia di mercato che rifornisce principalmente produttori di veicoli elettrici di fascia alta [11].

▪ **Lithium Iron Phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ )-batterie LFP**

Le celle LFP sono caratterizzate da una bassa resistenza interna e da una buona stabilità termica, risultando adatte per l'impiego in mezzi elettrici a due ruote e per sistemi di stoccaggio di energia. L'assenza di cobalto, materia prima critica per via dei costi e della reperibilità, ha inoltre reso le batterie LFP oggetto di rinnovato interesse. Secondo i dati Avicenne Energy, si prevede un incremento del CARG pari al 19% di materiale catodico entro il 2030, comparabile, dunque, con la domanda di catodi di tipo NMC [9].

Per quanto riguarda il settore automobilistico, le chimiche catodiche ad oggi più rilevanti sono quelle di tipo NMC, NCA e LFP. Le prime due si caratterizzano per una maggiore densità di energia, dovuta al maggiore contenuto di nichel e rappresentano la maggioranza delle batterie per veicoli elettrici al di fuori della Cina. Le batterie LFP hanno un costo inferiore e sono ampiamente utilizzate in Cina sia per i veicoli leggeri sia per quelli pesanti; si caratterizzano inoltre per una chimica più stabile ed un ciclo di vita più lungo. Ciò sta portando ad un impiego sempre maggiore di questa tipologia di batterie, che si stanno gradualmente guadagnando fette di mercato sempre più consistenti, come evidenziato di seguito.

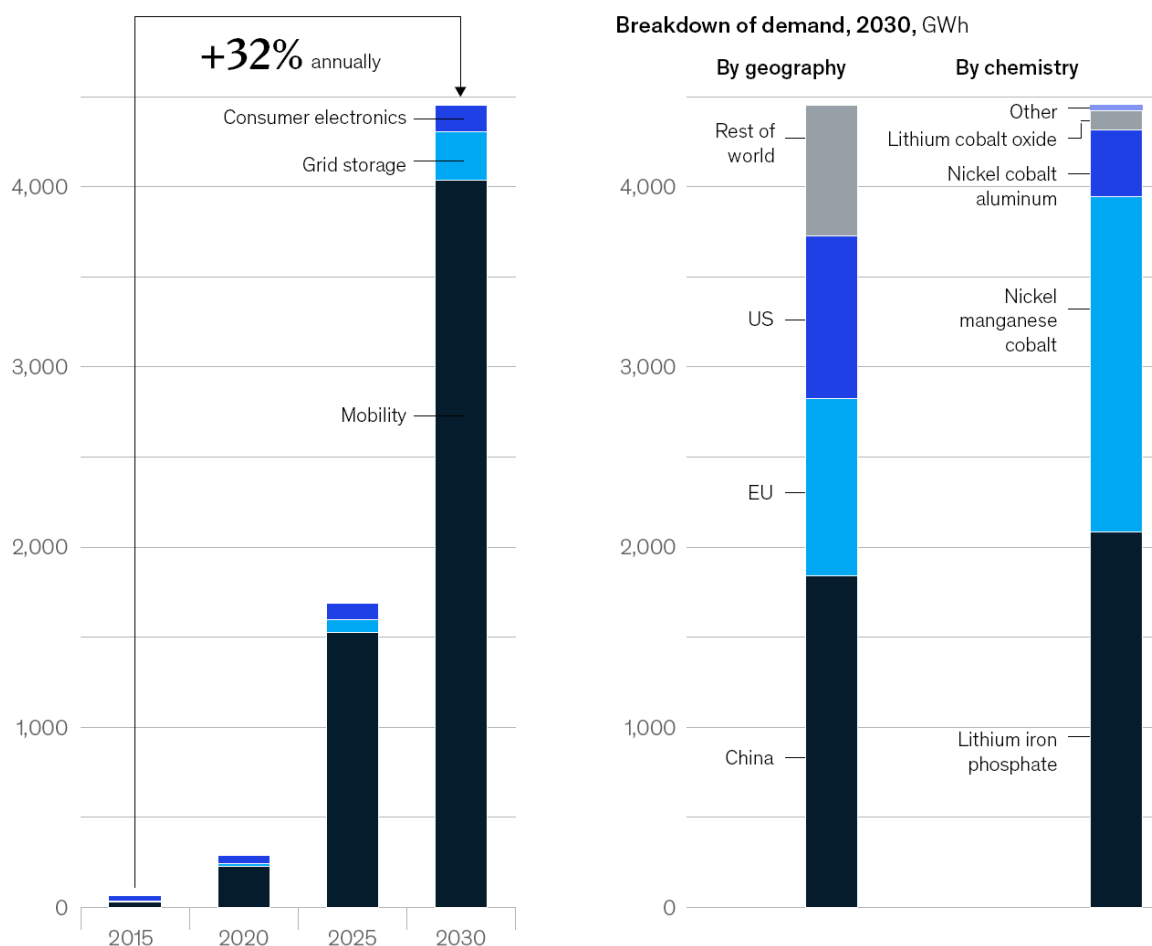
I catodi a base di nichel (NMC e NCA) hanno dominato il mercato delle batterie per auto elettriche nel 2021 (85% della quota di mercato); tuttavia negli ultimi due anni c'è stato un importante incremento delle batterie LFP, con il 15% della domanda di batterie per veicoli elettrici nel 2021 (valore raddoppiato rispetto al 7% del 2020); tale incremento è stato guidato principalmente dalla crescente diffusione di LFP nelle auto elettriche in Cina.

Le batterie LFP sono diventate più attraenti in quanto non contengono cobalto o nichel, utilizzando invece ferro e fosforo, elementi a basso costo.

La produzione di LFP è stata in passato per lo più limitata alla Cina, il tradizionale hub principale per la chimica della batteria LFP. Tuttavia, i brevetti ed i contratti di licenza cinesi scadono nel 2022, rendendo la produzione e la vendita all'estero più attraenti. Di recente, i principali produttori occidentali di veicoli elettrici, come Tesla e Volkswagen, hanno infatti annunciato uno shift verso chimiche LFP per i modelli EV *entry-level* ad elevato

volume. Quasi la metà di tutti i veicoli elettrici Tesla prodotti nel primo trimestre del 2022 ha utilizzato catodi LFP. La produzione di batterie LFP è ora pianificata in Europa e negli USA per soddisfare la domanda di veicoli elettrici in questi Paesi. L'utilizzo di catodi con contenuto di nichel più elevato come NMC811 ha consentito di ridurre l'utilizzo di cobalto, il componente metallico più costoso nelle batterie (il cobalto rappresenta circa il 5% del prezzo delle celle NMC811, con riferimento ai prezzi medi del 2021) [12].

Secondo gli ultimi dati della McKinsey & Company, nel 2030 il 40% della domanda globale di LIBs sarà proveniente dalla Cina. Le stime indicano una ripartizione uniforme tra le chimiche di tipo LFP e NMC, come riportato in Figura 3. Il 90% della domanda è legata alle applicazioni nella mobilità elettrica [13].



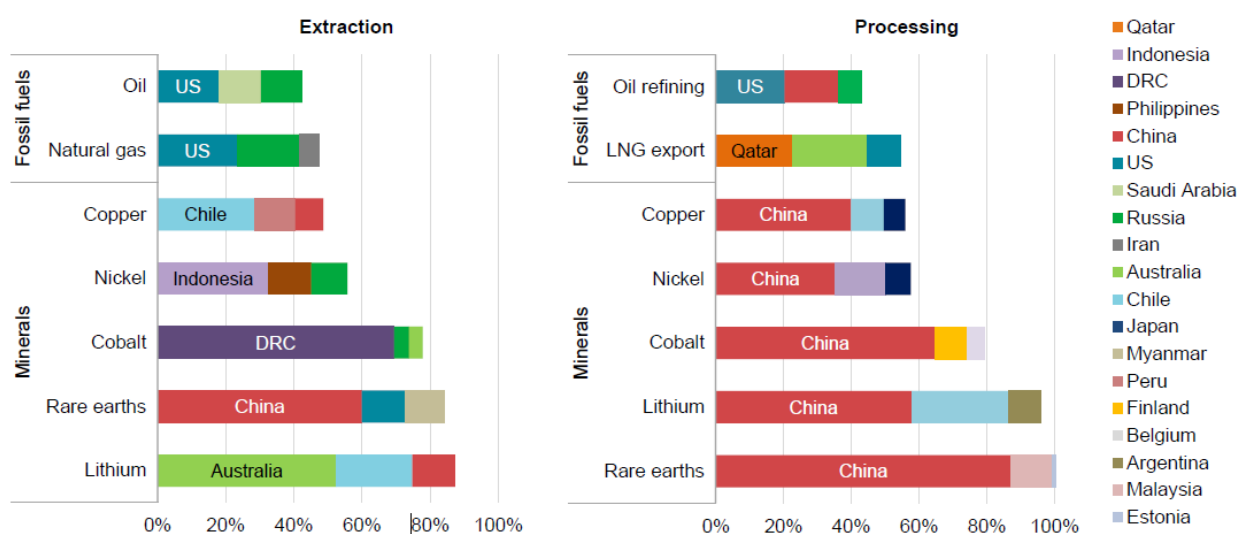
**Figura 3 Domanda di batterie agli ioni di litio, 2015–230, gigawatt-hours (GWh) [13]**

Gli elementi costituenti principali delle LIB attualmente sul mercato sono dunque litio, cobalto, nickel, manganese, alluminio, ferro e grafite. Una stima della disponibilità mineraria di tali elementi è riportata nella Tabella 1 insieme alla sua corrispondente produzione su scala mondiale.

**Tabella 1 Disponibilità minerali LIB (fonte: USGS, 2021 [14])**

Materiale	Riserva disponibile [Mt]	Produzione su scala mondiale [t]	Costo materia prima <sup>1</sup> [\$/t]
Cobalto	7.1	140,000	51,140
Nickel	94.0	2,500,000	20,240
Manganese	1,300.0	18,500,000	5,000
Alluminio	30,000.0 <sup>2</sup>	65,200,000 <sup>3</sup>	2,817
Litio	21.0	82,000	19,250
Ferro	84,000.0	1,500,000,000	267
Grafite	320.0	1,100,000	2,000 ÷ 3,000

La distribuzione geografica della disponibilità estrattiva e della capacità produttiva di alcuni minerali costituenti le LIB è rappresentata nella seguente figura da cui si evince come la produzione di molti minerali di interesse ai fini del percorso di transizione energetica risulti geograficamente più concentrata di quella del petrolio o del gas naturale.



**Figura 4 Quote di mercato dei primi tre paesi che estraggono e processano minerali e combustibili fossili (stima al 2019, fonte: United Nations-International Energy Agency, IEA 2021 [2])**

Nel caso del litio le prime tre nazioni operanti nel settore dell'estrazione (Australia, Cile e Cina) coprono quasi il 90 % dell'intero mercato. La Repubblica Democratica del Congo e la Cina sono responsabili rispettivamente di circa il 70% e il 60% della produzione mondiale di cobalto e terre rare.

In relazione alle difficoltà connesse al reperimento del cobalto, si evidenzia che tra le varie tipologie di batterie agli ioni di litio la batteria al litio-cobalto (LCO), in commercio dal 1991, grazie alla sua alta energia specifica, è attualmente la più diffusa nel settore dei dispositivi digitali portatili quali smartphone, laptop ultra sottili e fotocamere digitali, ma tuttavia a causa di criticità connesse alla reperibilità e ai costi del cobalto, e ad aspetti etici connessi alle condizioni di estrazione denunciate nelle miniere disponibili principalmente in Africa Centrale (in particolare nella Repubblica Democratica del Congo), il settore della ricerca sta unanimemente

<sup>1</sup> Fonte <https://www.lme.com/en/> (consultazione: settembre 2021)

<sup>2</sup> Come bauxite

<sup>3</sup> Come alluminio

focalizzando il proprio interesse sullo sviluppo di celle a ridotto contenuto di cobalto [15]. Le batterie LFP rivestono un'importanza strategica in quanto *cobalt-free*, motivo per cui l'attenzione del mondo della ricerca e dell'industria verso tale tipologia di batterie è in continua crescita.

### 2.2.2 Catodi NMC e LFP: proposta di sviluppo

L'attuale sfida nel settore dell'elettronica portatile consiste in una progressiva miniaturizzazione delle batterie, che assicuri comunque elevate capacità e potenze conformi a rigorosi standard di sicurezza. In quest'ottica, nonostante le batterie LCO continueranno ad essere, nel breve termine, la soluzione tecnologica dominante, per motivi connessi agli elevati costi del cobalto, alla sua disponibilità, ed alle criticità legate alle condizioni di estrazione nelle miniere dislocate principalmente in Africa Centrale [15], la comunità scientifica concorda nel prevedere in futuro una progressiva perdita di quote di mercato delle batterie LCO a favore delle celle NMC e NCA [16].

Le soluzioni NMC e NCA, il cui grado di impiego aumenterà nel settore dei dispositivi elettronici, ha il vantaggio di un minore contenuto di cobalto, e di essere già ampiamente utilizzate nel settore del trasporto elettrico. Data la considerevole diffusione delle celle NMC e del progressivo incremento delle LFP nel settore dei trasporti elettrici, la recente accelerazione dell'espansione della mobilità elettrica dovuta alle politiche di transizione energetica promosse nell'Unione Europea, e la previsione di un progressivo aumento dell'impiego di tecnologie NMC anche nel settore dei dispositivi elettronici, si propone di incentrare le attività sperimentali di *Recupero sostenibile di materiali da sistemi di accumulo elettrochimico a fine vita* (WP2 – LA2.10-12) di cui al progetto Mission Innovation, sullo sviluppo di metodi di trattamento idrometallurgici di catodi NMC e LFP esausti.

Al fine di sviluppare un metodo in grado di trattare le batterie prodotte dall'*attuale mercato* dei dispositivi elettrici, ma che possa rappresentare anche una soluzione di recupero per i catodi che verranno fabbricati nel *prossimo futuro*, l'attività sperimentale sarà condotta su una terna di polveri catodiche caratterizzate da percentuali diverse di litio, cobalto, manganese e nickel scelte in modo da riprodurre le concentrazioni di metalli attivi caratteristiche dei catodi NMC che tengano conto della riduzione nel tempo della quantità di Co nei materiali attivi dei catodi.

I tre materiali catodici oggetto della sperimentazione sono stati sintetizzati secondo tre tipologie: un maggiore contenuto di cobalto (ipotesi 1), riduzione delle quantità di cobalto impiegate nelle celle NMC (ipotesi 2 e 3). Per quanto riguarda la chimica LFP, l'attività sperimentale sarà condotta su polvere catodica commerciale.

L'obiettivo finale è lo sviluppo di un processo in grado di fornire una soluzione efficace di recupero dei materiali prodotti dai catodi a fine vita. La scelta degli elementi target e soprattutto delle quantità di ciascuno di essi è legata alla necessità di rappresentare l'andamento del mercato tenendo conto anche del recente orientamento della comunità scientifica alla riduzione, e successiva eliminazione, del cobalto dalle batterie agli ioni di litio, il quale nelle tradizionali celle LCO costituisce il 50 ÷ 60% dell'intera massa del catodo [17], e garantire che il processo di recupero/valorizzazione dei materiali costitutivi sia applicabile all'intera categoria di prodotti e non al singolo caso.

Di seguito si riporta una sintesi delle percentuali di cobalto, manganese e nickel presenti in sette differenti tipi di materiali catodici per celle NMC attualmente disponibili in commercio impiegati in attività produttive e di sviluppo in parte di seguito riassunte.

**Tabella 2 Composizione catodi attualmente disponibili in commercio (fonte MSE Supplies LLC [18])**

Categoria	Formula molecolare	Ni+Mn+Co	Li	Ni	Mn	Co
-	-	[p/p%]	[p/p%]	[p/p%]	[p/p%]	[p/p%]
NMC811	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	58.00 ÷ 60.50	7.1 ÷ 7.6	46.40 ÷ 48.40	5.80 ÷ 6.05	5.80 ÷ 6.05

Categoria	Formula molecolare	Ni+Mn+Co	Li	Ni	Mn	Co
NMC622	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	58.00	7.0 ÷ 8.0	34.80	11.60	11.60
NMC622	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ a cristalli singoli	57.00 ÷ 62.00	7.0 ÷ 7.6	34.20 ÷ 37.20	11.40 ÷ 12.40	11.40 ÷ 12.40
NMC811	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ rivestito di $\text{LiNbO}_3$ (p/p 1%)	57.00 ÷ 59.50	7.30 ÷ 7.65	45.60 ÷ 47.60	5.70 ÷ 5.95	5.70 ÷ 5.95
NMC111	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	56.00	7.60	20.00	20.00	16.00
Ni83	$\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ a cristalli singoli	58.50 ÷ 60.50	7.0 ÷ 7.6	48.56 ÷ 50.22	3.51 ÷ 3.63	6.44 ÷ 6.66
NMC532	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	57.00 ÷ 62.00	7.0 ÷ 7.6	28.50 ÷ 31.00	17.10 ÷ 18.60	11.40 ÷ 12.40

Il catodo NMC111 di formula chimica  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  citato in tabella è stato oggetto di un recente studio sulla sperimentazione di tecnologie di fabbricazione di elettrodi a ridotti costi di fabbricazione e densità energetica ottimizzata [19]. Il metodo di sintesi sperimentato imita i processi di fabbricazione distruttivi a basso costo di celle commerciali agli ioni di litio con elettroliti liquidi applicandoli nella fabbricazione di celle a elettrolita solido di tipo NMC111 accoppiate ad anodo  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  e ad anodo in carbonio. I risultati particolarmente promettenti conseguiti in termini di costi di fabbricazione, prestazioni energetiche e di sicurezza, anche ad elevate temperature, aprono nuove opportunità per l'accelerazione della diffusione di celle NMC nel trasporto elettrico a fronte di costi di fabbricazione ridotti.

Gli elettrodi NMC622 e Ni83 a cristalli singoli rappresentano soluzioni a basso contenuto di cobalto particolarmente promettenti per l'impiego nei veicoli elettrici poiché caratterizzati da elevata durata e densità di energia (dopo 1500 cicli a 1C assicurano una capacità > 80% di quella iniziale), inoltre gli eventuali strati di rivestimento sulle singole particelle di cristallo sembrano rimanere intatti durante la ripetizione dei cicli di carica-scarica [18] [20]. Le caratteristiche descritte hanno un impatto diretto sull'autonomia delle batterie, quindi se impiegate nel settore dell'autotrazione tali performance migliorano nettamente il valore residuo del veicolo; l'azienda produttrice Tesla ha recentemente brevettato un catodo NMC a cristallo singolo utilizzabile per più di 4000 cicli ad una temperatura di 40 °C [21]. I catodi di tipo LFP sono anch'essi in continua crescita e diversi principali produttori di veicoli elettrici hanno effettuato investimenti importanti in tale direzione negli ultimi mesi, sia in Europa sia negli USA.

### 2.2.3 Scelta della tecnica analitica

Il principio applicativo delle tecniche spettroscopiche si basa sullo sfruttamento dell'interazione tra la materia e le radiazioni elettromagnetiche e sui fenomeni fisici di emissione o assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche, i quali dipendono sia dalle proprietà della radiazione che dal campione.

Ogni sostanza se sollecitata da una sorgente energetica emette o assorbe particolari radiazioni in ragione delle proprie caratteristiche chimiche e della concentrazione della sostanza stessa.

Atomi e molecole che compongono la materia possono trovarsi in diversi "stati" caratterizzati da energie differenti. Essi non possono scambiare con sistemi esterni quantità qualsiasi di energia, ma solo quei quantitativi discontinui corrispondenti alle differenze di energia tra i vari possibili stati che una data specie chimica può occupare. Secondo la teoria quantistica atomi e molecole possiedono soltanto un numero limitato di livelli energetici discreti raggiungibili dipendenti dalle caratteristiche chimiche della specie atomica; pertanto, quando un segnale energetico investe un campione, gli elettroni degli atomi che lo compongono subiscono una transizione di stato energetico la cui funzione d'onda, il cosiddetto orbitale atomico, è strettamente legato alla natura chimica dell'atomo.

Durante tale transizione quantistica l'atomo (o la molecola) può passare dallo stato ad energia minore, detto stato fondamentale, a livelli di energia più alta, detti stati eccitati, questo fenomeno prende il nome di assorbimento e può avvenire solo se l'energia fornita dalla sorgente energetica esterna è uguale alla differenza di energia tra i due stati quantici coinvolti nel salto.

Dopo la transizione dallo stato fondamentale allo stato eccitato (ad un livello di energia più alto) l'atomo ritorna al suo stato fondamentale a minore energia, e durante tale passaggio si ha invece il fenomeno dell'emissione.

nelle tecniche analitiche spettroscopiche si possono sfruttare sia il fenomeno dell'assorbimento che dell'emissione. Gli spettri sono curve che, rappresentando l'insieme delle lunghezze d'onda e delle rispettive intensità che compongono la radiazione emessa o assorbita, restituiscono informazioni atomo-specifiche sulle transizioni energetiche avvenute, e quindi sulla natura chimica del campione analizzato.

Nella spettroscopia di assorbimento, un fascio di radiazione elettromagnetica passa attraverso un campione. La maggior parte della radiazione viene trasmessa senza perdita di intensità. In corrispondenza di alcune frequenze, tuttavia, l'intensità della radiazione viene attenuata. Questo processo di attenuazione è detto assorbimento ed è direttamente proporzionale alla concentrazione della sostanza analizzata.

La legge empirica di Lambert-Beer correla la quantità di segnale assorbita da un materiale alla concentrazione e allo spessore del materiale stesso secondo la seguente relazione:

Equazione 1

$$A = \varepsilon l M$$

Dove:

$\varepsilon$  è il coefficiente di assorbimento molare di una data specie chimica e rappresenta l'*assorbanza specifica* di una soluzione a concentrazione molare unitaria,

$l$  è il cammino ottico,

$M$  è la molarità della soluzione.

Come deducibile dalla relazione di Lambert-Beer, la misura dell'assorbanza  $A$  delle soluzioni chimiche sottoposte ad analisi, ovvero investite da una radiazione elettromagnetica caratterizzata da una particolare lunghezza d'onda, permette di ottenere informazioni sulla concentrazione dell'elemento ricercato nella soluzione e sulle sue caratteristiche chimiche.

Le limitazioni applicative della spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS-Atomic Absorption Spectroscopy) sono strettamente connesse al campo di validità della legge empirica di Lambert-Beer. Trascurando le interazioni molecolari osservabili nei campioni analizzati, l'applicazione di tale formula empirica è limitata all'analisi di soluzioni molto diluite. Inoltre, l'impiego della tecnica AAS essendo valida per radiazione puramente monocromatica, non permette di eseguire analisi multielemento in simultanea.

La differenza fondamentale tra spettroscopia ad assorbimento e ad emissione risiede nei diversi fenomeni fisici sfruttati dalle due tecniche. Analizzatori ad emissione, che analizzano il segnale energetico emesso dal campione in seguito ad un processo di eccitazione termica, se equipaggiati con opportuni banchi ottici e sistemi di acquisizione del segnale, possono svolgere analisi simultanee multielemento.

Ai fini del percorso di caratterizzazione oggetto del presente studio è stato scelto di impiegare la tecnica di spettroscopia ad emissione MP-AES (Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy) poiché in seguito ad approfondimenti tecnici sulle prestazioni di tale tecnica, è emerso che ai fini dell'analisi quantitativa degli elementi chimici cobalto, litio, manganese, nickel, ferro e fosforo, è possibile svolgere analisi con lunghezze d'onda caratterizzate da una buona separazione, dunque senza il rischio che specie chimiche interferenti

alterino l'accuratezza dei risultati analitici; gli elementi di interesse sono analizzati con ottimo grado di sensibilità con limiti di rivelazione a livelli sub ppb [22]; è possibile operare misure AES di soluzioni acide molto concentrate, riducendo quindi le operazioni di preparativa propedeutiche allo svolgimento delle analisi; infine la tecnologia MP-AES prevede una fonte di plasma a microonde eccitata magneticamente, dunque non richiede l'uso di gas infiammabili e ossidanti, riducendo drasticamente i costi operativi, di gestione e logistica delle bombole di gas.

La determinazione del contenuto iniziale di grafite nella polvere catodica LFP è stata effettuata mediante analisi del carbonio organico totale (TOC), attraverso la combustione totale del campione a 900 °C e determinazione del contenuto di CO<sub>2</sub> proveniente dalla combustione stessa.

Di seguito si riporta un estratto in formato tabellare delle performance di misura pubblicate da Agilent e valide per gli strumenti di misura a spettroscopia ad emissione MP-AES con i limiti di rilevabilità espressi in µg/L.

**Tabella 3 performance di misura Agilent 4210/4200 MP-AES**

Elemento	Simbolo	Lunghezza d'onda [nm]	Limite di rilevabilità	Elemento	Simbolo	Lunghezza d'onda [nm]	Limite di rilevabilità
			(LOD) [µg/L]				(LOD) [µg/L]
Argento	Ag	328.068	0.3	Manganese	Mn	403.076	0.2
Alluminio	Al	396.152	0.4	Litio	Li	670.784	0.007
Oro	Au	267.595	2.1	Sodio	Na	588.995	0.1
Calcio	Ca	393.366	0.04	Nichel	Ni	352.454	1.1
Cadmio	Cd	228.802	1.4	Piombo	Pb	405.781	2.5
Cobalto	Co	340.511	3.3	Palladio	Pd	340.458	1.6
Cromo	Cr	425.433	0.3	Platino	Pt	265.945	6.1
Rame	Cu	324.754	0.5	Stagno	Sn	303.412	4.4
Ferro	Fe	371.993	1.7	Titanio	Ti	334.941	2.1
Potassio	K	769.897	0.6	Vanadio	V	309.311	2.9
Magnesio	Mg	285.213	0.1	Zinco	Zn	213.857	3.1

#### 2.2.4 Preparativa dei campioni

L'insieme delle operazioni di preparativa sviluppate ai fini della caratterizzazione dei materiali catodici è suddivisibile in due fasi principali.

Per quanto riguarda i catodi NMC, la prima fase comprende tutte le operazioni finalizzate alla realizzazione di campioni rappresentativi della tipologia di catodi NMC scelti ai fini delle attività sperimentali delle linee di attività LA 2.10, LA 2.11, LA 2.12. Fanno parte di tale fase le operazioni di scelta delle caratteristiche fisiche dei materiali impiegati, di misura del contenuto d'acqua e di pesatura dei campioni descritte rispettivamente nei successivi capitoli 2.2.4.2, 2.2.4.3 e 2.2.4.4.

La seconda fase comprende le operazioni di preparazione del campione propedeutiche all'impiego della tipologia di tecnica analitica scelta, la spettroscopia ad emissione. Rientrano in questa fase le operazioni di lisciviazione, filtrazione e acidificazione dei campioni descritte nei capitoli 2.2.4.5, **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** e 2.2.4.6.

Per quanto riguarda la polvere catodica LFP, essa sarà utilizzata tal quale nel corso della sperimentazione.

#### 2.2.4.1 Scelta della tipologia di catodo NMC

Lo studio bibliografico preliminare, già descritto nei precedenti paragrafi 2.2.1 e 2.2.2, ha messo in luce come negli anni la capacità di accumulo dei catodi NMC è stata aumentata incrementando gradualmente il contenuto di nichel riducendo al contempo il contenuto di cobalto (es. NMC 111, NMC 622, NMC 811) [8].

La tecnologia catodica NMC di benchmark fino agli anni 2000 è stata il catodo NMC111 ( $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ), dunque tali catodi, pur non rappresentando lo stato dell'arte dell'attuale contesto produttivo, sono presenti in grande quantità nei flussi di RAEE raccolti e quindi potenzialmente sottoponibili a processi di recupero. Tale categoria inoltre è caratterizzata dal più alto contenuto di cobalto e da una concentrazione media di metalli più abbondante, ovvero da caratteristiche merceologiche maggiormente critiche dal punto di vista dell'efficienza di lisciviazione e fonti preziose di tali elementi.

Per tale ragione, nell'ambito della fase di sperimentazione finalizzata allo sviluppo del metodo di analisi è stato scelto di simulare materiale catodico di tipo NMC111 sottoponendo detta matrice a procedure studiate ad hoc per individuare metodiche applicabili a matrici affini. Le caratteristiche e le quantità dei 4 elementi target selezionati (Li, Ni, Mn e Co) riscontrabili nei catodi di nuova generazione a ridotto contenuto di cobalto (NMC622, NMC811) sono tali per cui i metodi di analisi messi a punto sui catodi NMC111 sono applicabili anche ad essi.

Materiali catodici di tipo NMC622 e NMC811, in aggiunta a NMC111, verranno sintetizzati nelle successive fasi sperimentali incentrate sullo sviluppo di processi di recupero/valorizzazione dei materiali, in modo da investigare l'influenza degli aspetti quantitativi dei materiali attivi sull'efficienza dei processi di recupero. Tale approccio, tenendo conto dei più recenti traguardi raggiunti nel percorso di riduzione delle quantità di cobalto nelle celle NMC, permetterà di sviluppare processi di recupero applicabili all'intera categoria di catodi e non al singolo caso.

#### 2.2.4.2 Caratteristiche fisiche dei materiali impiegati

Per quanto riguarda i catodi NMC, i campioni di materiale catodico sono stati sintetizzati realizzando bulk rappresentativi delle quantità di Li, Ni, Mn e Co riscontrabili nella categoria dei catodi NMC111 ( $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ).

Tali bulk sono stati prodotti miscelando ossidi metallici commerciali in rapporti tali da simulare le caratteristiche quantitative degli elementi catodici attivi.

Di seguito si riportano le caratteristiche chimico-fisiche dei materiali impiegati nelle prove preliminari e nelle due campagne sperimentali di caratterizzazione svolte.



**Tabella 4 proprietà degli ossidi metallici impiegati (fonte Merck KGaA [23])**

Ossido	Stato Ossidazione	Purezza	Forma	Densità	Peso molecolare	Dimensioni medie
	[-]	[%]	[-]	[g/mL at 25 °C]	[g/mol]	[mesh]
CoO	2+	n.d.	polvere	6.66	74.93	-325
Li <sub>2</sub> O	1+	97.00	polvere	n.d.	29.88	-60
MnO	2+	99.00	polvere	5.45	70.94	-60
MnO <sub>2</sub>	4+	≥ 99.00	polvere	5.21	86.94	n.d.
NiO	2+	99.99	polvere	6.67	74.69	n.d.

La preparazione dei campioni di bulk da sottoporre ad analisi è stata svolta eseguendo dapprima la determinazione del contenuto di umidità degli ossidi metallici, al fine di verificare le caratteristiche di igroscopicità dei materiali impiegati. Tale operazione ha permesso di accertare la potenziale presenza di errori sistematici nella preparazione dei campioni connessi alle condizioni ambientali di lavoro, ovvero di escludere fattori di errore in grado di influenzare l'accuratezza del metodo di caratterizzazione sviluppato.

#### 2.2.4.3 Misura del contenuto di umidità

Il contenuto di umidità degli ossidi metallici utilizzati per la realizzazione dei bulk sperimentali di polvere catodica è stato misurato attraverso l'impiego della seguente strumentazione:

*bilancia analitica*, caratterizzata da una sensibilità di 0.00001 g e portata pari a 220 g;

*stufa elettrica ventilata*, in grado di consentire un'adeguata circolazione d'aria e dotata di un controllo della temperatura con precisione  $\pm 2$  °C;

*vetrini da orologio*, in vetro.

I vetrini da orologio sono stati sottoposti ad un condizionamento termico di 120°C in stufa ventilata per un periodo di 24 ore.

Durante il trattamento termico il peso dei vetrini è stato monitorato eseguendo pesate ogni 8 ore circa dopo il raffreddamento.

Una volta accertato il raggiungimento del peso è stato posizionato un campione di ossido metallico di peso pari a 100 mg.

I 5 ossidi metallici sono stati a loro volta sottoposti a trattamento termico a 120°C in stufa ventilata per un periodo di 24 ore.

Il confronto tra il peso iniziale dei vetrini contenenti i campioni, e il peso dei vetrini a valle del trattamento termico fino al raggiungimento del peso costante, ha permesso di calcolare il contenuto di umidità presente negli ossidi metallici.

In particolare, è stata utilizzata la seguente formula:

**Equazione 2**

$$U\% = \frac{(m_i - m_f)}{m_{O_i}} \cdot 100$$

Dove:

$m_i$  = massa totale del campione di ossido non condizionato e del suo vetrino condizionato

$m_f$  = massa totale del campione di ossido condizionato e del suo vetrino condizionato

$m_{O_i}$  = massa totale del campione di ossido non condizionato.

I risultati ottenuti per i 5 ossidi e per la polvere catodica LFP sottoposti alla verifica del contenuto di umidità sono riportati di seguito:

**Tabella 5 Contenuto di umidità degli ossidi metallici impiegati e nella polvere catodica LFP**

Ossido	Contenuto di umidità
[-]	[%]
CoO	0.2
Li <sub>2</sub> O	0.0
MnO	0.1
MnO <sub>2</sub>	0.1
NiO	0.2
LiFePO <sub>4</sub>	1.0

Visti gli esigui valori di umidità riscontrati è stato possibile stabilire che ai fini delle attività analitiche oggetto della sperimentazione i contenuti di acqua degli ossidi metallici e nella polvere catodica LFP impiegati sono trascurabili.

#### 2.2.4.4 I campioni

Al fine di sviluppare il metodo di caratterizzazione dei materiali catodici oggetto della sperimentazione è stata effettuata una serie di prove preliminari. Dapprima sono stati preparati 4 bulk da circa 50 mg composti da una miscela di ossidi CoO, Li<sub>2</sub>O, MnO e NiO per effettuare prove di lisciviazione con agenti liscivianti diversi.

In seguito, sono stati condotti due cicli di test su 4 bulk realizzati con ossidi metallici le cui quantità sono state definite in base ai rapporti stechiometrici caratteristici del catodo NMC111.

I campioni di bulk impiegati nel primo ciclo di test sono stati realizzati partendo da un riferimento di 50 mg di ossido di litio per poi pesare nel rispetto delle caratteristiche stechiometriche del catodo Li<sub>1</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (NMC111) gli altri ossidi.

Nel secondo ciclo di test è stato adottato lo stesso approccio operativo ma le miscele di ossidi dei 4 bulk sono state realizzate impiegando ossido di manganese nella forma MnO<sub>2</sub> (Mn con stato di ossidazione 4+). Tale scelta trova riscontro con le informazioni raccolte nell'ambito dello studio preliminare bibliografico da cui è emerso che i catodi NMC di nuova generazione, ottimizzati in termini di densità di energia/potenza, mostrano maggiore durata del ciclo e migliori prestazioni di sicurezza grazie alla presenza di Mn<sup>4+</sup> stabile nello strato

superficiale [24]. Per completezza è stato scelto dunque di sperimentare il metodo di caratterizzazione oggetto di studio anche su catodi NMC che tra i materiali catodici attivi includono manganese allo stato ossidativo 4+. Nella tabella seguente è riportata la composizione in massa dei campioni oggetto delle prove preliminari e dei due cicli di test sperimentali, per i quali sono state anche indicate le masse teoriche calcolate in base agli indici stechiometrici e le quantità reali utilizzate in sede di preparazione dei bulk da sottoporre ad analisi.

**Tabella 6 i bulk sperimentali**

<b>NMC111 - Li<sub>1.05</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub></b>					
<b>Prove preliminari</b>	CoO	Li <sub>2</sub> O	MnO	NiO	tot. bulk
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
OB1	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 200
OB2	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 200
OB3	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 200
OB4	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 50	ca. 200
<b>1° ciclo</b>	CoO	Li <sub>2</sub> O	MnO	NiO	tot. bulk
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
bulk teorico	78.81	50.00	74.61	78.56	281.98
1B1	78.91	50.02	73.81	77.57	280.31
1B2	78.60	50.12	74.71	77.78	281.21
1B3	78.97	49.76	74.30	78.81	281.84
1B4	78.52	50.42	74.27	78.34	281.55
<b>2° ciclo</b>	CoO	Li <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	NiO	tot. bulk
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
bulk teorico	78.81	50.00	91.44	78.56	298.81
2B1	79.04	50.27	91.73	78.15	299.19
2B2	79.12	50.16	92.04	78.93	300.25
2B3	78.76	50.14	91.66	78.83	299.39
2B4	78.94	50.17	91.82	78.94	299.87

#### 2.2.4.5 Lisciviazione

Poiché per la caratterizzazione chimica del materiale catodico verranno utilizzate tecniche di spettroscopia ad emissione è necessario individuare un agente lisciviante in grado di assicurare una completa solubilizzazione dei campioni preparati secondo quanto fin ora descritto. A tal fine sono state selezionate quattro specie acide inorganiche: acido nitrico HNO<sub>3</sub> in ragione della sua capacità ossidante, acido solforico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per via della spiccata capacità disidratante, acido cloridrico HCl vista la sua capacità di agevolare processi di complessazione degli elementi insolubili, ed infine “acqua regia”, ovvero una miscela di acido nitrico e cloridrico, contraddistinta dalla doppia azione ossidante e complessante.

#### Prove preliminari

Al fine di ottenere una prima indicazione qualitativa sul grado di efficacia degli acidi inorganici scelti per la fase metodologica di *solubilizzazione* dei metalli, sono stati svolti dei saggi preliminari su quattro campioni di bulk di peso approssimativamente pari a 50 mg.

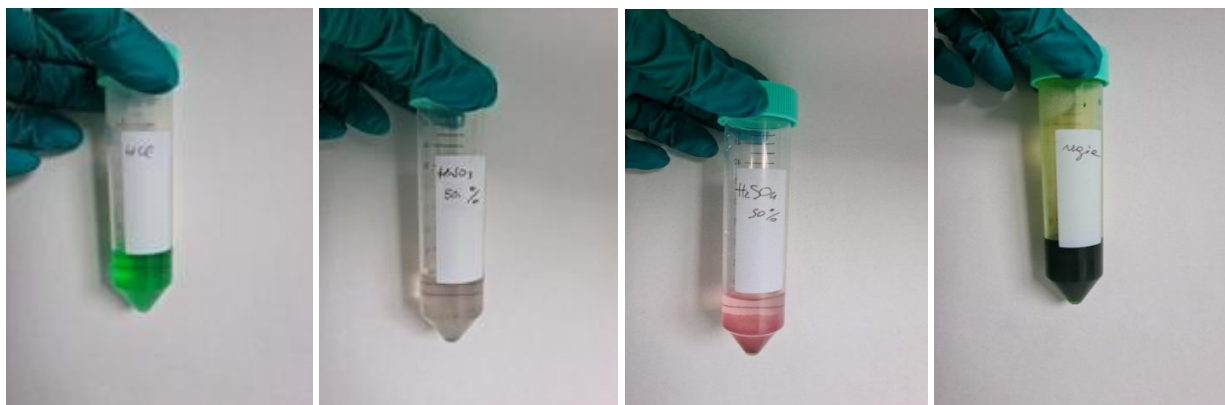
I 4 campioni di bulk OB1, OB2, OB3, OB4 (cfr. Tabella 6) sono stati trattati rispettivamente con acido cloridrico, acido nitrico, acido solforico ed acqua regia.

Nella tabella seguente si riportano i risultati delle prove preliminari di solubilizzazione.

**Tabella 7 Esiti prove preliminari di solubilizzazione**

Prove preliminari		Bulk			Condizioni lisciviazione			
Campione	Lisciviante	Ossido	$m_{tot}$	S/L	N	Condiz.	Solubilizzazione	
		-	[mg]	[mg/mL]	[eq/L]	[-]	1giorno	6gg.
OB1	HCl	CoO	50	4.5	12.0	22°C	NO	sì
		Li <sub>2</sub> O						
		MnO						
		NiO						
OB2	HNO <sub>3</sub>	CoO	50	4.0	7.3	22°C	NO	NO
		Li <sub>2</sub> O						
		MnO						
		NiO						
OB3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CoO	50	3.3	18.2	22°C	NO	NO
		Li <sub>2</sub> O						
		MnO						
		NiO						
OB4	Acqua regia t.q.	CoO	50	4.0	-	22°C	sì	sì
		Li <sub>2</sub> O						
		MnO						
		NiO						

Dall'analisi visiva delle condizioni di solubilizzazione raggiunte si è osservata l'assenza di residuo dopo 24 ore dall'inizio della prova per il campione OB4 trattato con acqua regia a temperatura ambiente, mentre dopo circa 6 giorni è stata constatata l'assenza di residuo anche per il campione OB1 sottoposto ad acidificazione tramite acido cloridrico. I bulk OB2 e OB3 trattati rispettivamente con acido nitrico e acido solforico al termine della prova hanno mostrato un residuo di materiale non solubilizzato.



**Figura 5 prove preliminari: solubilizzazione completa dei campioni OB1 e OB4 dopo 6 gg e presenza di residuo nei campioni OB2 e OB3.**

In base agli esiti delle prove preliminari descritte è stato possibile dedurre che, tra gli acidi inorganici presi in considerazione, l'acido cloridrico e l'acqua regia potevano rappresentare una scelta potenzialmente percorribile per la fase di solubilizzazione prevista dalla metodica analitica.

## **Test di solubilizzazione**

### *1° ciclo di test*

Il primo ciclo di test rappresenta la prima campagna sperimentale di verifica e definizione della cosiddetta fase di solubilizzazione del campione solido per fini analitici.

L'obiettivo di tale ciclo di test è stato quello di confermare l'efficacia di solubilizzazione dell'acido cloridrico e dell'acqua regia anche su bulk sintetizzati in modo da contenere le quantità di metalli attivi tipici dei catodi NMC attualmente in commercio, e di indagare la possibilità di impiegare acido nitrico ed acido solforico quali agenti liscivianti modificando opportunamente le condizioni operative di lisciviazione.

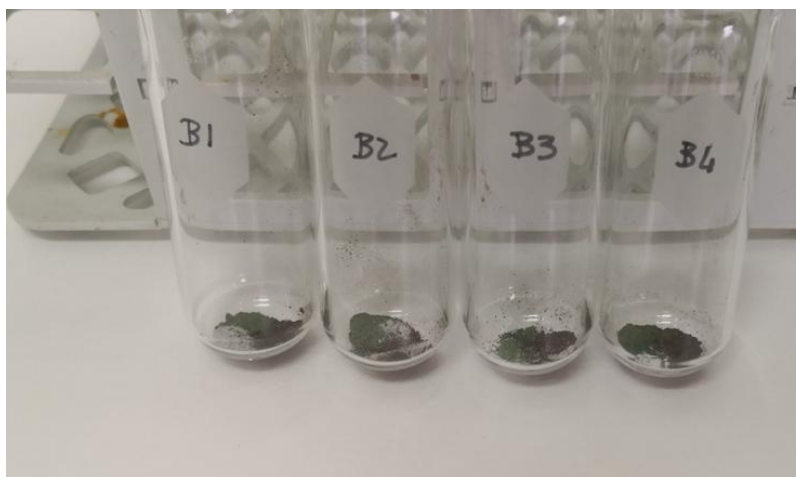
Per testare l'efficacia degli agenti liscivianti presi in considerazione (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acqua regia) sono stati realizzati 4 bulk identici la cui composizione è stata definita in base ai rapporti stechiometrici Co:Li:Mn:Ni caratteristici dei catodi di tipo NMC111. A tal fine è stata impostata una massa pari a 50 mg di ossido di litio e da questa sono state calcolate le quantità degli altri ossidi (cfr. Tabella 6) necessarie per la realizzazione del campione di polvere catodica.

I test di solubilizzazione sono stati condotti in condizioni di isonormalità degli agenti liscivianti impiegati al fine di poterne comparare direttamente e con maggiore precisione l'efficacia.

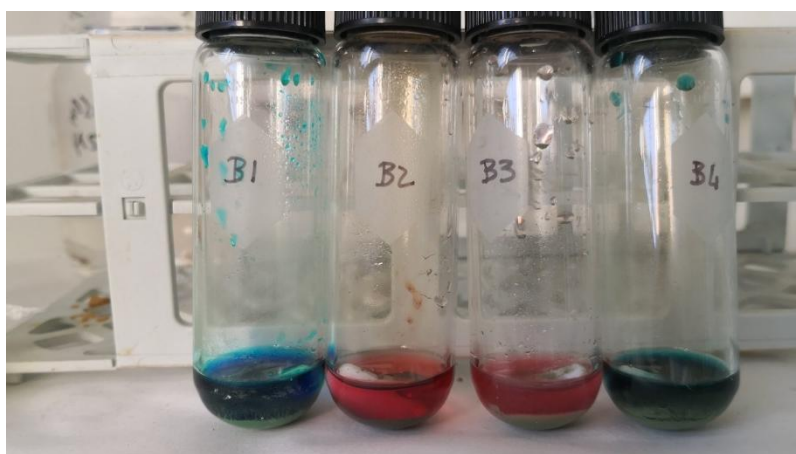
La scelta della concentrazione di partenza è stata eseguita considerando la concentrazione dall'acido tal quale meno concentrato, acido cloridrico al 37% e da questa concentrazione (circa 12 N) sono stati preparati gli altri acidi per diluizione.

In sede di avvio del 1° ciclo di prove è stato scelto di realizzare il primo test di solubilizzazione dei quattro bulk a temperatura ambiente (22°C) e con un rapporto S/L di 1 a 94, dunque in ogni provetta sono stati aggiunti 3 mL di agente liscivante ed i campioni sono stati messi in agitazione con ancora magnetica alla velocità di 400 rpm.

Nelle immagini seguenti sono rappresentati i 4 bulk realizzati per il 1° ciclo di prove prima dell'avvio del test di lisciviazione (**Figura 6**) e immediatamente dopo l'aggiunta degli agenti liscivianti HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e acqua regia (**Figura 7**).



**Figura 6 Campioni di bulk sperimentali 1B1, 1B2, 1B3, 1B4**



**Figura 7 Campioni di bulk sperimentali 1B1, 1B2, 1B3, 1B4 sottoposti al primo test di solubilizzazione**

Le condizioni di lisciviazione adottate nei primi test non hanno portato alla completa solubilizzazione dei bulk con nessuno degli agenti liscivianti selezionati.

Sulla scorta dei risultati ottenuti sono stati svolti ulteriori test di lisciviazione volti all'individuazione dell'agente liscivante e delle condizioni operative in grado di assicurare la completa solubilizzazione dei bulk di polvere catodica NMC111.

Aggiungendo progressivamente ulteriori quantità di agenti liscivianti e di solvente (H<sub>2</sub>O) sono state eseguite tre ulteriori prove di lisciviazione modificando il rapporto S/L, la Normalità della soluzione e le condizioni termiche.

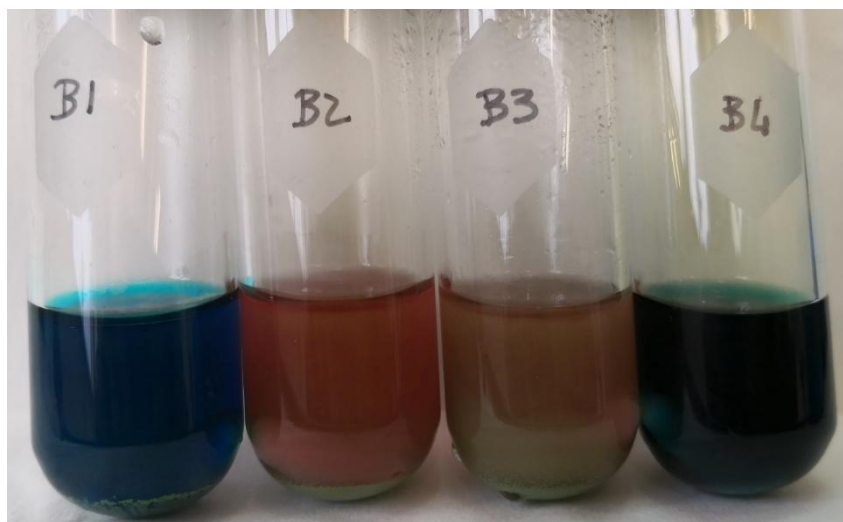
Nella tabella seguente sono riportati i risultati ottenuti durante il 1° ciclo di test di solubilizzazione.

**Tabella 8 Esiti 1° ciclo test di solubilizzazione**

1° ciclo		bulk			prova 1				prova 2				prova 3				prova 4			
campione	lisciviante	ossido	m	m <sub>tot</sub>	S/L	N	condiz.	Solubilizzazione	S/L	N	condiz.	Solubilizzazione	S/L	N	condiz.	Solubilizzazione	S/L	N	condiz.	Solubilizzazione
		-	[mg]	[mg]	[mg/ml]	[eq/L]	-	24h	[mg/ml]	[eq/L]	-	24h	[mg/ml]	[eq/L]	-	24h	[mg/ml]	[eq/L]	[-]	24h
1B1	HCl	CoO	78.91	280.31	94	12	22°C in agitaz.	NO	47	6	22°C in agitaz.	NO	31	8	50°C in agitaz.	NO	23	9	50°C in agitaz.	NO
		Li <sub>2</sub> O	50.02																	
		MnO	73.81																	
		NiO	77.57																	
1B2	HNO <sub>3</sub>	CoO	78.60	281.21	94	12	22°C in agitaz.	NO	47	6	22°C in agitaz.	NO	31	8	50°C in agitaz.	NO	23	9	50°C in agitaz.	NO
		Li <sub>2</sub> O	50.12																	
		MnO	74.71																	
		NiO	77.78																	
1B3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CoO	78.97	281.84	94	12	22°C in agitaz.	NO	47	6	22°C in agitaz.	NO	31	8	50°C in agitaz.	NO	23	9	50°C in agitaz.	NO
		Li <sub>2</sub> O	49.76																	
		MnO	74.30																	
		NiO	78.81																	
1B4	Acqua Regia t.q.	CoO	78.52	281.55	94	HCl 9N HNO <sub>3</sub> 3.6N	22°C in agitaz.	NO	47	HCl 4.5N HNO <sub>3</sub> 1.8N	22°C in agitaz.	NO	31	HCl 6N HNO <sub>3</sub> 2.4N	50°C in agitaz.	NO	23	HCl 6.8N HNO <sub>3</sub> 2.7N	50°C in agitaz.	Si
		Li <sub>2</sub> O	50.42																	
		MnO	74.27																	
		NiO	78.34																	

Sulla scorta dei risultati ottenuti dalle quattro prove di lisciviazione è stato possibile dedurre che le condizioni di lisciviazione che assicurano una completa solubilizzazione del materiale catodico rappresentativo della categoria NMC111, prevedono l'impiego di una soluzione lisciviante composta da acido cloridrico 6.8N e acido nitrico 2.7N lasciata reagire per 24 h in batch a 50°C, sotto agitazione con stirrer magnetico, e rapporto S/L pari a 23 mg/ml.

Nell'immagine seguente sono rappresentati i 4 bulk dopo la conclusione del 1° ciclo di prove, come descritto il campione 1B4 risulta completamente solubilizzato, mentre negli altri è presente ancora un residuo (cfr. Tabella 8).



**Figura 8 Campioni di bulk sperimentali 1B1, 1B2, 1B3, 1B4 a valle del 1° ciclo di prove**

### *2° ciclo di test*

Diversamente dal 1° ciclo di test, nel secondo ciclo le miscele di ossidi dei 4 bulk sono state realizzate impiegando ossido di manganese nella forma  $MnO_2$  (stato di ossidazione 4+).

Tale approccio di campionamento si basa su informazioni raccolte nell'ambito dello studio preliminare bibliografico da cui è emerso che i catodi NMC di ultima generazione, ottimizzati in termini di densità di energia/potenza, mostrano maggiore durata del ciclo e migliori prestazioni di sicurezza grazie alla presenza di  $Mn^{4+}$  stabile nello strato superficiale [24].

Per completezza è stato dunque scelto di verificare le capacità di solubilizzazione degli agenti liscivianti HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  e acqua regia, anche su catodi NMC che tra i materiali catodici attivi presentano manganese allo stato ossidativo 4+. L'obiettivo del 2° ciclo di test è quello di assicurare che il metodo di solubilizzazione individuato permetta di lisciviare sia i catodi di benchmark contenenti manganese nella forma MnO (stato di ossidazione 2+), che catodi realizzati con tecnologia basata su manganese nella forma  $MnO_2$  (stato di ossidazione 4+).

Analogamente a quanto effettuato nel 1° ciclo, i campioni di bulk 2B1-4 sono stati realizzati partendo da 50 mg di ossido di litio e da questa quantità, decisa a priori, sono state calcolate le quantità degli altri ossidi: CoO,  $MnO_2$  e NiO da pesare nel rispetto delle caratteristiche stechiometriche del catodo  $Li_1Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$  (NMC111).

Nella tabella seguente sono riportati i risultati ottenuti durante il 2° ciclo di test di solubilizzazione.



**Tabella 9 Esiti 2° ciclo test di solubilizzazione**

2° ciclo		bulk			prova di lisciviazione					
campione	lisciviante	ossido	m	mtot	S/L	N	condiz. 1	Solubilizzazione	condiz. 2	Solubilizzazione
		-	[mg]	[mg]	[mg/ml]	[eq/L]	[-]	24h	[-]	28h
2B1	HCl	CoO	79.04	299.19	33.0	12.0	22°C in agitaz.	NO	50°C in agitaz.	Sì
		Li <sub>2</sub> O	50.27							
		MnO <sub>2</sub>	91.73							
		NiO	78.15							
2B2	HNO <sub>3</sub>	CoO	79.12	300.25	33.0	12.0	22°C in agitaz.	NO	50°C in agitaz.	NO
		Li <sub>2</sub> O	50.16							
		MnO <sub>2</sub>	92.04							
		NiO	78.93							
2B3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CoO	78.76	299.39	33.0	12.0	22°C in agitaz.	NO	50°C in agitaz.	NO
		Li <sub>2</sub> O	50.14							
		MnO <sub>2</sub>	91.66							
		NiO	78.83							
2B4	Acqua Regia t.q.	CoO	78.94	299.87	33.0	9.0	22°C in agitaz.	NO	50°C in agitaz.	Sì
		Li <sub>2</sub> O	50.17			3.6				
		MnO <sub>2</sub>	91.82							
		NiO	78.94							

Tutti i campioni sottoposti ad analisi sono stati filtrati con filtri in PTFE idrofilico da 0.22  $\mu\text{m}$ .

La filtrazione è necessaria perchè la rimozione di eventuali particelle insolubili presenti permette di eliminare il rischio di falsi picchi emissivi e di evitare fenomeni di ostruzione lungo la linea di campionamento e flussaggio nella camera di nebulizzazione.

#### 2.2.4.6 Acidificazione

In seguito alla filtrazione le soluzioni da analizzare vengono sottoposte ad acidificazione con acido nitrico  $\text{HNO}_3$  concentrato al 65% in quantità tali da assicurare sempre una percentuale in peso % p/p  $\text{HNO}_3 = 5\%$ .

In seguito all'acidificazione il campione rimane stabile.

#### 2.2.5 Definizione e ottimizzazione dei parametri strumentali

L'obiettivo del percorso di ottimizzazione del metodo strumentale consiste nella definizione dei parametri operativi strumentali e dei range di concentrazione degli analiti tali per cui l'errore di misura risulta minimizzato. A tale scopo sono stati investigati i limiti di rivelabilità dello strumento nei confronti degli elementi target Co, Li, Mn, Ni di cui sono composti i materiali catodici NMC oggetto del presente studio, ed è stato progettato il metodo di analisi eludendo il rischio di perdita di accuratezza dovuta alla presenza di specie chimiche interferenti sfruttando opportunamente le proprietà spettrali degli elementi analizzati. Lo stesso approccio è stato eseguito anche per i materiali catodici di tipo LFP.

##### 2.2.5.1 Calibrazione

#### Scelta delle lunghezze d'onda di prima ipotesi

Il primo passo del percorso di ottimizzazione del metodo strumentale è la definizione del metodo di calibrazione. A tal fine, a partire da soluzioni standard commerciali Sigma-Aldrich (materiali di riferimento prodotti e certificati in conformità con ISO/IEC 17025 e ISO 17034) contenenti cobalto, litio, manganese e nickel alla concentrazione di 1000 ppm in  $\text{HNO}_3$  2%, sono stati prodotti quattro standard diluiti multielemento contenenti cobalto, litio, manganese e nickel a concentrazione 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm e 1 ppm in  $\text{HNO}_3$  5%.

Lo stesso approccio analitico è stato seguito per gli elementi costituenti la polvere LFP, ossia litio, ferro e fosforo; sono stati inoltre monitorati alluminio e manganese per valutare la presenza di eventuali impurezze nella polvere catodica. Nel caso del fosforo, gli standard sono stati preparati utilizzando le concentrazioni seguenti: 100 ppm, 40 ppm, 20 ppm e 10 ppm in  $\text{HNO}_3$  5%.

Come rappresentato nel paragrafo descrittivo relativo alla metodica scelta (par. 2.2.3), gli elementi chimici analizzati con lo strumento MP-AES raggiungono uno stato di eccitazione attraverso una sorgente energetica esterna costituita dal calore prodotto dall'azoto allo stato di plasma. Tali elementi durante lo stato eccitativo emettono un segnale caratterizzato da uno spettro d'onda tipico della specie analizzata.

Nella pagina "Elementi" il software MPexpert, in dotazione allo strumento Agilent MP-AES 4210, propone un elenco di lunghezze d'onda di interesse per ogni elemento chimico, in cui le diverse linee di emissione a disposizione per l'analisi rappresentano le lunghezze d'onda caratteristiche della firma spettrale di un dato elemento chimico e sono elencate in base all'intensità dei picchi emissivi.

Ai fini dell'analisi del singolo elemento generalmente è necessario scegliere la lunghezza d'onda emissiva caratterizzata da intensità maggiore in modo da ottimizzare l'esito del processo analitico e la performance del sensore deputato alla misura del segnale emesso. Tuttavia, poiché il metodo analitico oggetto del presente studio prevede analisi di tipo *multielemento*, in aggiunta al criterio di scelta basato sulla massimizzazione dell'intensità del segnale emissivo, è opportuno tenere in considerazione anche l'eventualità di "interferenze spettrali" dovute alla sovrapposizione delle lunghezze d'onda emissive degli altri elementi oggetto di analisi, e di fenomeni di "interferenza fisica" riscontrabili durante la propagazione delle onde emesse dai diversi elementi analizzati contemporaneamente.

A tal fine, in fase di calibrazione per ogni elemento sono state studiate più lunghezze d'onda  $\lambda$ , ovvero è stata selezionata sia la  $\lambda$  corrispondente alla linea emissiva principale che ulteriori lunghezze d'onda di interesse in quanto appropriate ai fini dell'eliminazione del rischio di interferenza con gli altri analiti.

La calibrazione dello strumento è stata eseguita selezionando tre terne di lunghezze d'onda per gli elementi Cobalto, Manganese e Nickel ed una coppia di lunghezze d'onda per il Litio.

**Tabella 10 lunghezze d'onda utilizzabili ai fini della calibrazione**

<b>Elemento</b>	$\lambda$	I
[-]	[nm]	[counts]
<b>Co</b>	345.351	60379.5
	240.725	23139.3
	350.631	21835.8
<b>Mn</b>	403.307	183876.2
	257.610	140320.0
	279.482	128520.7
<b>Ni</b>	352.454	77567.8
	361.939	37622.5
	351.505	37432.8
<b>Li</b>	670.784	6658009.0
	610.365	101059.3

Dove l'intensità rappresenta il dato grezzo "counts" registrato analizzando un campione standard caratterizzato da una concentrazione dell'elemento pari a 5 ppm.

Come visibile dai valori di  $\lambda$  riportati in tabella, le lunghezze d'onda di prima ipotesi sono tali per cui non vi è rischio di interferenza spettrale durante le analisi tra i segnali emissivi di cobalto, manganese, nickel e litio, in quanto le lunghezze d'onda selezionate sono sufficientemente diverse. Per ogni elemento sono state ipotizzate lunghezze d'onda riducendo a priori il rischio di perdita di accuratezza del metodo dovuto alla presenza di specie chimiche interferenti.

Tra le lunghezze d'onda selezionate per il cobalto è stata scelta anche quella corrispondente alla linea emissiva principale  $\lambda = 340.512$  nm ( $I = 60379.5$ ) nonostante il software segnali la possibilità di interferenza spettrale con la linea emissiva del cobalto che si ha per  $\lambda = 345.524$  nm ( $I = 2219.2$ ) e con la linea emissiva del nickel per  $\lambda = 345.289$  nm ( $I = 5635.4$ ). Il principio alla base di tale scelta è stato quello di dare priorità, in prima ipotesi, al picco emissivo caratterizzato da intensità maggiore poiché le lunghezze d'onda interferenti

( $\lambda = 345.524$  nm e  $\lambda = 345.289$  nm), risultano caratterizzate da basse intensità e potenzialmente non in grado di causare errori tali da compromettere l'affidabilità della metodica di analisi.

Per la scelta delle altre lunghezze d'onda ipotizzate per il cobalto, invece, non è stato ritenuto possibile dare priorità alle linee emissive secondarie caratterizzate dalle intensità maggiori poiché troppo simili alle lunghezze d'onda caratteristiche del nickel. Operando una mediazione tra il criterio di scelta che massimizza l'intensità emissiva e tenendo in considerazione le distanze interferenti tra cobalto e nickel è stato ritenuto opportuno scegliere le lunghezze d'onda  $\lambda = 240.725$  nm e  $\lambda = 350.631$  nm (in luogo di  $\lambda = 350.228$  nm e  $\lambda = 341.234$  nm). Inoltre, per eludere fenomeni di interferenza tra le linee emissive del cobalto e del nickel, tra le due lunghezze d'onda di interesse per il cobalto pari a  $\lambda = 350.631$  nm e  $\lambda = 352.684$  nm, equivalenti dal punto di vista dell'intensità del picco emissivo, il valore  $\lambda = 352.684$  nm è stato scartato in quanto troppo simile alla lunghezza d'onda corrispondente alla linea emissiva principale del nickel che si ha per  $\lambda = 352.454$  nm.

Per la scelta delle lunghezze d'onda di prima ipotesi per la calibrazione del nickel è stata selezionata la  $\lambda$  corrispondente alla linea emissiva principale ( $\lambda = 352.454$  nm), ma è stato ritenuto opportuno scartare la lunghezza d'onda  $\lambda = 341.476$  nm ( $I = 57306.4$ ), nonostante sia caratterizzata da intensità maggiore di quelle scelte, perché troppo prossima alla lunghezza d'onda della linea emissiva del cobalto che si ha per  $\lambda = 341.715$  nm ( $I = 4597.3$ ) e del nickel che si ha per  $\lambda = 341.347$  nm ( $I = 1572.7$ ).

Nella scelta delle lunghezze d'onda ipotizzate per il litio sono state scartate le lunghezze d'onda caratterizzate da un'intensità di picco troppo esigua. Applicando esclusivamente il criterio della massimizzazione dell'intensità del picco emissivo, tra le sei soluzioni proposte dal software, risultano utilizzabili la lunghezza d'onda corrispondente alla linea emissiva principale ( $\lambda = 670.784$  nm) e quella immediatamente successiva in termini di intensità emissiva ( $\lambda = 610.365$  nm).

Infine, per quanto riguarda la scelta delle lunghezze d'onda corrispondenti all'analisi del manganese è stato ritenuto opportuno scartare quella corrispondente alla linea emissiva principale  $\lambda = 403.076$  nm ( $I = 248229.4$ ) a causa del rischio di interferenza spettrale con la linea emissiva del manganese che si ha per  $\lambda = 403.307$  nm ( $I = 183876.2$ ). In questo caso non è stato ritenuto opportuno dare priorità al picco emissivo caratterizzato da intensità maggiore poiché la lunghezza d'onda interferente risulta caratterizzata da un'intensità di picco non trascurabile, e quindi potenzialmente in grado di causare interferenze tali da compromettere l'accuratezza del metodo di analisi a causa di un errore sistematico. Nessuna delle tre lunghezze d'onda di emissione del manganese, successive a quella principale in termini di intensità, mostra sovrapposizioni con le lunghezze d'onda di cobalto, nickel e litio, per tale ragione la scelta della terna riportata in tabella è stata eseguita privilegiando le caratteristiche di intensità delle tre linee di emissione secondaria scelte.

In seguito all'operazione di scelta delle possibili  $\lambda$  utilizzabili per la calibrazione, sono state poi definite le *condizioni di analisi*, ovvero le impostazioni relative al metodo di quantificazione del rumore di fondo (background correction), necessario al calcolo delle concentrazioni, ed il numero di duplicati di misura (letture) richiesti per ogni analisi effettuata.

La quantificazione del rumore di fondo permette di depurare il segnale emissivo complessivo registrato dal sensore, dalla quota parte di segnale non emessa dall'analita analizzato la cui presenza è generalmente dovuta ad impurezze presenti nei reagenti, nei solventi o nel gas impiegato, e all'eventuale deposito di impurità sulla lente di preottica posta a monte del banco ottico di misura, o all'interno della torcia.

Per quanto concerne il numero di duplicati, poiché all'aumentare del numero di repliche di misura migliora la deviazione standard relativa (% RSD) dei valori di concentrazione, al fine di assicurare un congruo livello di affidabilità nei risultati analitici è stato scelto di richiedere tre repliche di lettura per ogni campione analizzato.

Infine, per la curva di calibrazione, è stata impostata la funzione di adattamento, il limite per il coefficiente di correlazione e l'errore massimo di calibrazione accettabile. Stante il comportamento lineare delle quattro specie oggetto di analisi in termini di rapporto tra concentrazione ed intensità emissiva nel range di misura, è stato scelto il metodo di adattamento costituito da una funzione di tipo "lineare" e di conseguenza è stato definito un limite per il coefficiente di correlazione "r" piuttosto elevato, pari a 0.996. Per quanto concerne l'errore di calibrazione accettabile, definito come la variazione percentuale tra i *valori teorici* delle concentrazioni da misurare (ovvero le concentrazioni note dei 4 campioni standard di 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm ed 1 ppm utilizzati per la calibrazione), ed i *valori reali* restituiti dalla retta di calibrazione prodotta in corrispondenza delle intensità emissive associate alle concentrazioni teoriche, è stato ritenuto accettabile un valore pari al 20%. Tale valore tiene conto dell'ordine di grandezza tipico delle concentrazioni analizzate, del livello di accuratezza richiesto dalle attività sperimentali condotte, dell'ampio range di concentrazioni coperto dalla retta di calibrazione (0÷20 ppm), e della sensibilità dello strumento di misura (cfr. Tabella 3 performance di misura Agilent 4210/4200 MP-AES).

L'errore di calibrazione è definito secondo l'equazione:

Equazione 3

$$E_{cal}\% = \frac{|C_{teorica} - C_{metodo}| \cdot 100}{C_{teorica}}$$

Dove

$C_{teorica}$  è la concentrazione nota dello standard di riferimento realizzato ai fini della calibrazione.

$C_{metodo}$  è la concentrazione restituita dal metodo di adattamento scelto per la procedura di calibrazione

### **Scelta delle lunghezze d'onda ottimali per gli elementi chimici oggetto del metodo**

Sulla scorta delle impostazioni descritte il software per ogni elemento chimico oggetto di studio e per ogni lunghezza d'onda ipotizzata ha prodotto la corrispondente retta di calibrazione.

La scelta della lunghezza d'onda ottimale per ogni elemento chimico è stata eseguita esaminando la forma degli spettri emissivi restituiti dalle analisi, dando priorità agli spettri che mostrano un'intensità maggiore in corrispondenza della linea emissiva principale, e a quelli caratterizzati da picchi emissivi secondari in corrispondenza di lunghezze d'onda che non interferiscono con il segnale emissivo degli altri elementi analizzati.

A titolo di esempio si riportano gli spettri d'onda ottenuti analizzando il campione standard di concentrazione pari a 10ppm al variare delle lunghezze d'onda ipotizzate per la calibrazione del cobalto.

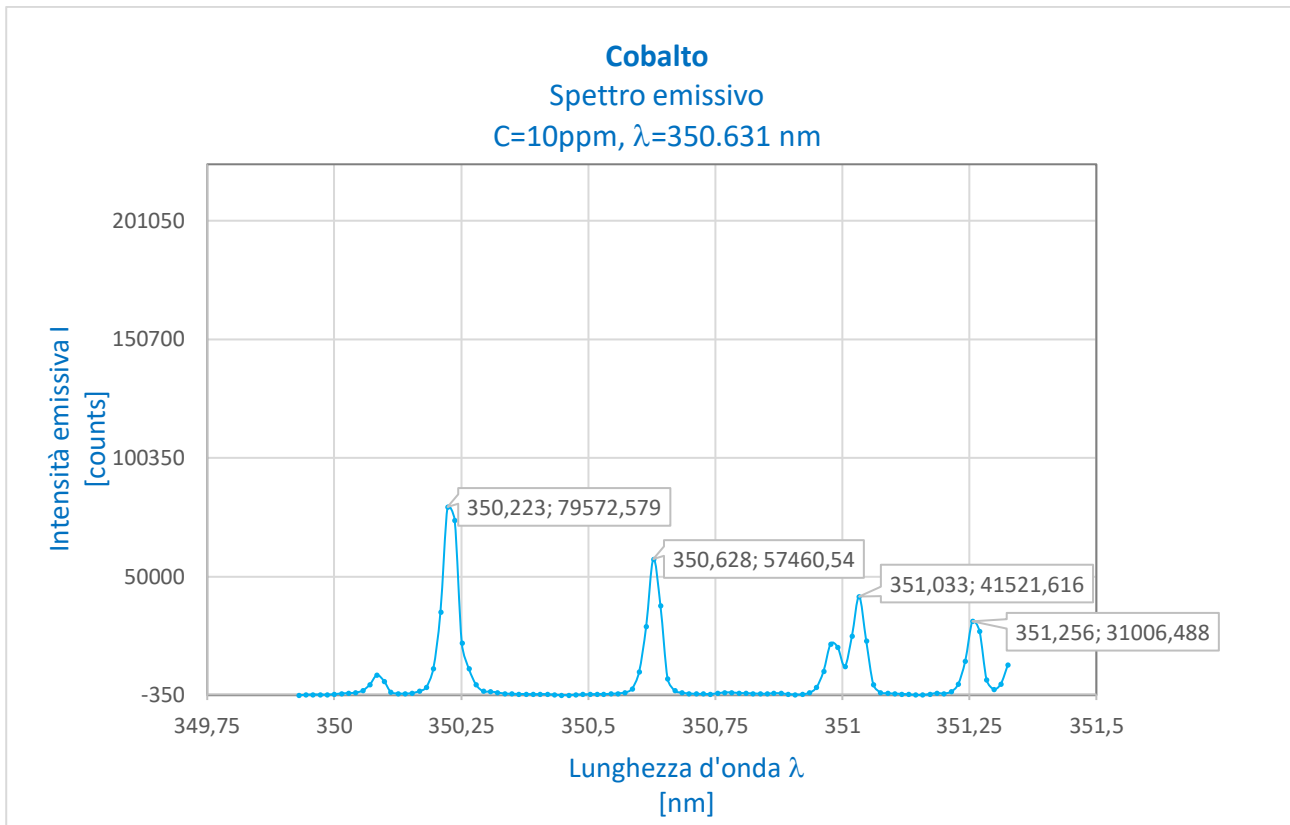


Figura 9 Spettro emissivo del cobalto per C=10ppm e  $\lambda = 350.631$  nm

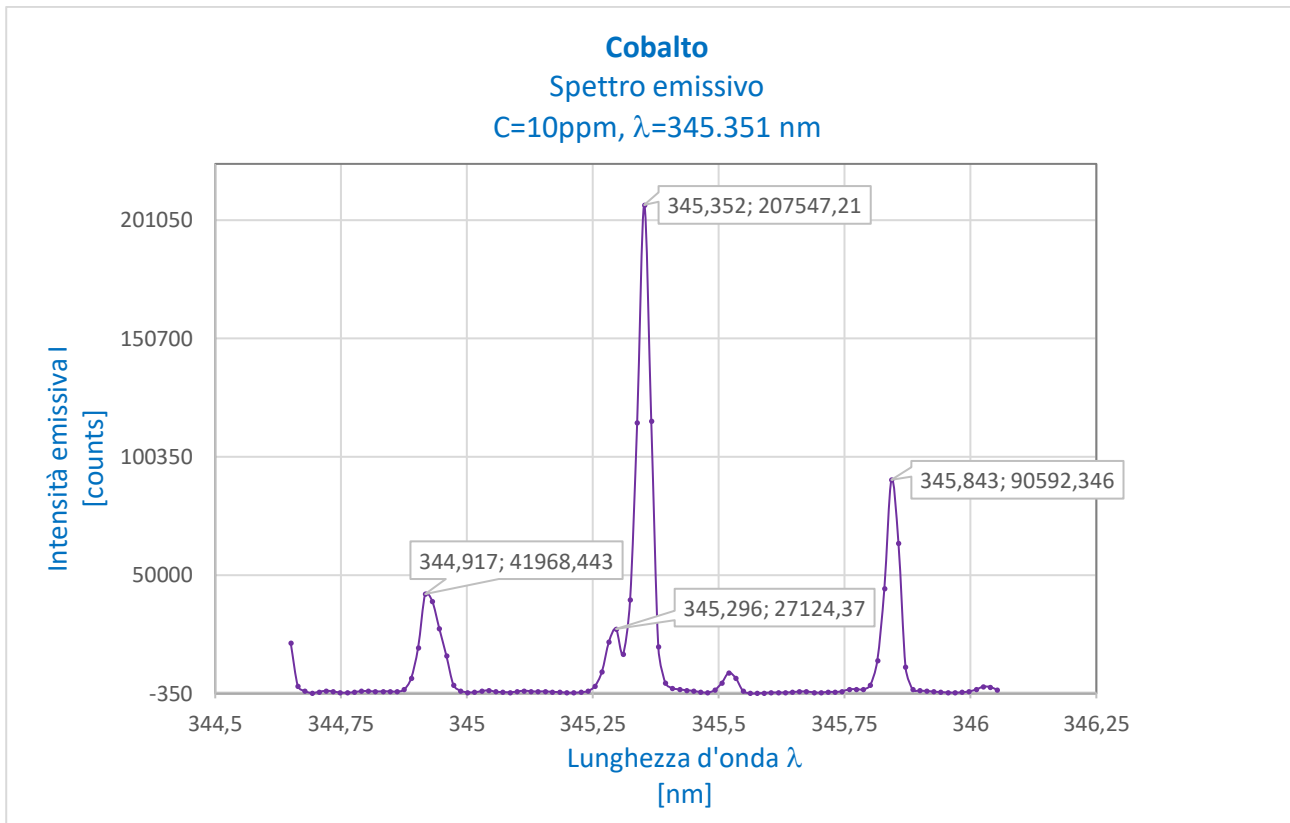


Figura 10 Spettro emissivo del cobalto per C=10ppm e  $\lambda = 345.351$  nm

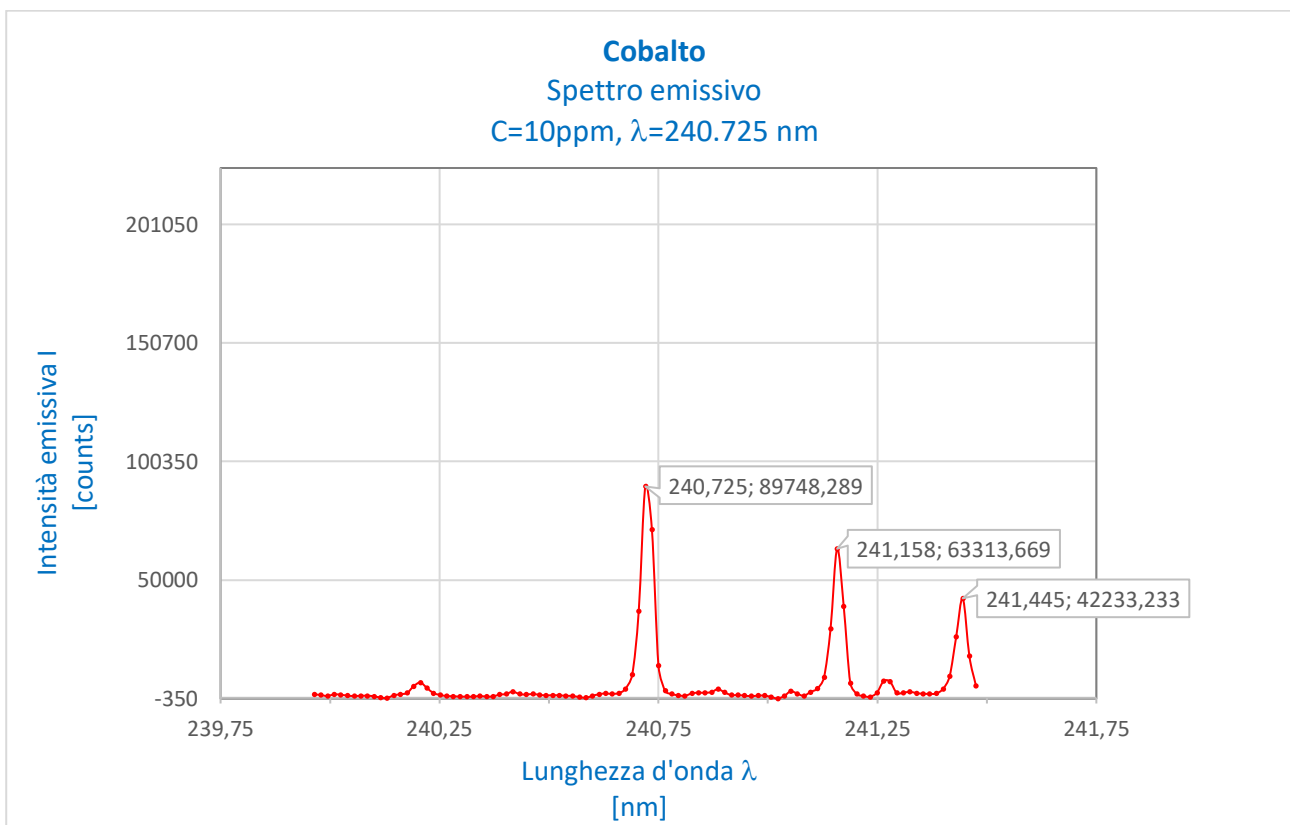


Figura 11 Spettro emissivo del cobalto per C=10ppm e  $\lambda = 240.725$  nm

La valutazione della forma degli spettri d'onda (cfr. Figura 9, Figura 10, Figura 11) e della posizione della cosiddetta linea di base, permette di verificare se in corrispondenza della linea emissiva principale, ovvero delle tre lunghezze d'onda  $\lambda = 240.725 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 345.351 \text{ nm}$  e  $\lambda = 350.631 \text{ nm}$ , vi sia rischio di interferenza; se il metodo scelto per la definizione del rumore di fondo stimi correttamente l'intensità di base corrispondente al rumore di fondo (l'informazione relativa all'intensità di base viene resa graficamente nel grafico di spettro  $I-\lambda$  attraverso una linea di base che distingue la componente dell'errore di fondo dalla componente energetica emessa dall'analita, tale linea per chiarezza rappresentativa negli spettri coincide con l'asse delle ascisse  $I = 0$ ); se in seguito a una serie di analisi successive sia necessario o meno ricalibrare lo strumento; se l'intensità calcolata dal software con il metodo della differenza tra intensità di base e intensità massima del picco sia un numero privo di significato o un dato significativo.

Ai fini delle analisi di concentrazione del cobalto, in seguito al confronto degli spettri emissivi ottenibili al variare delle tre lunghezze d'onda considerate, la linea emissiva  $\lambda_{\text{Co}}=240.725 \text{ nm}$  è risultata la soluzione ottimale in quanto, a parità di concentrazione dell'analita analizzato, è caratterizzata da un'intensità di picco apprezzabile e da uno spettro privo di picchi secondari prossimi alla lunghezza d'onda di interesse, fenomeno invece osservabile per la lunghezza d'onda  $\lambda = 345.351 \text{ nm}$ , che, seppur caratterizzata dall'intensità emissiva maggiore, mostra un picco secondario in corrispondenza di  $\lambda = 345.296 \text{ nm}$ , probabilmente dovuto ad un'interferenza con il segnale emesso dal nickel.

La valutazione delle proprietà analitiche delle rette di calibrazione ottenute per i singoli elementi al variare delle tre lunghezze d'onda  $\lambda = 240.725 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 345.351 \text{ nm}$  e  $\lambda = 350.631 \text{ nm}$ , permette di stabilire se per il range di concentrazioni selezionato ( $0 \div 20 \text{ ppm}$ ) il metodo di adattamento scelto per la curva di calibrazione sia appropriato; se, in caso di scelta del metodo lineare, le rette prodotte abbiano un errore di calibrazione ed un limite per il coefficiente di correlazione accettabili; se l'entità dell'incremento di intensità che si ha per le tre lunghezze d'onda all'aumentare della concentrazione comporti un rischio di saturazione del segnale quando si sottopongono ad analisi campioni concentrati, ovvero se i diversi coefficienti angolari delle rette mostrino valori troppo elevati.

Di seguito si riportano le rette di calibrazione ottenute per il cobalto per ognuna delle lunghezze d'onda di prima ipotesi selezionate.



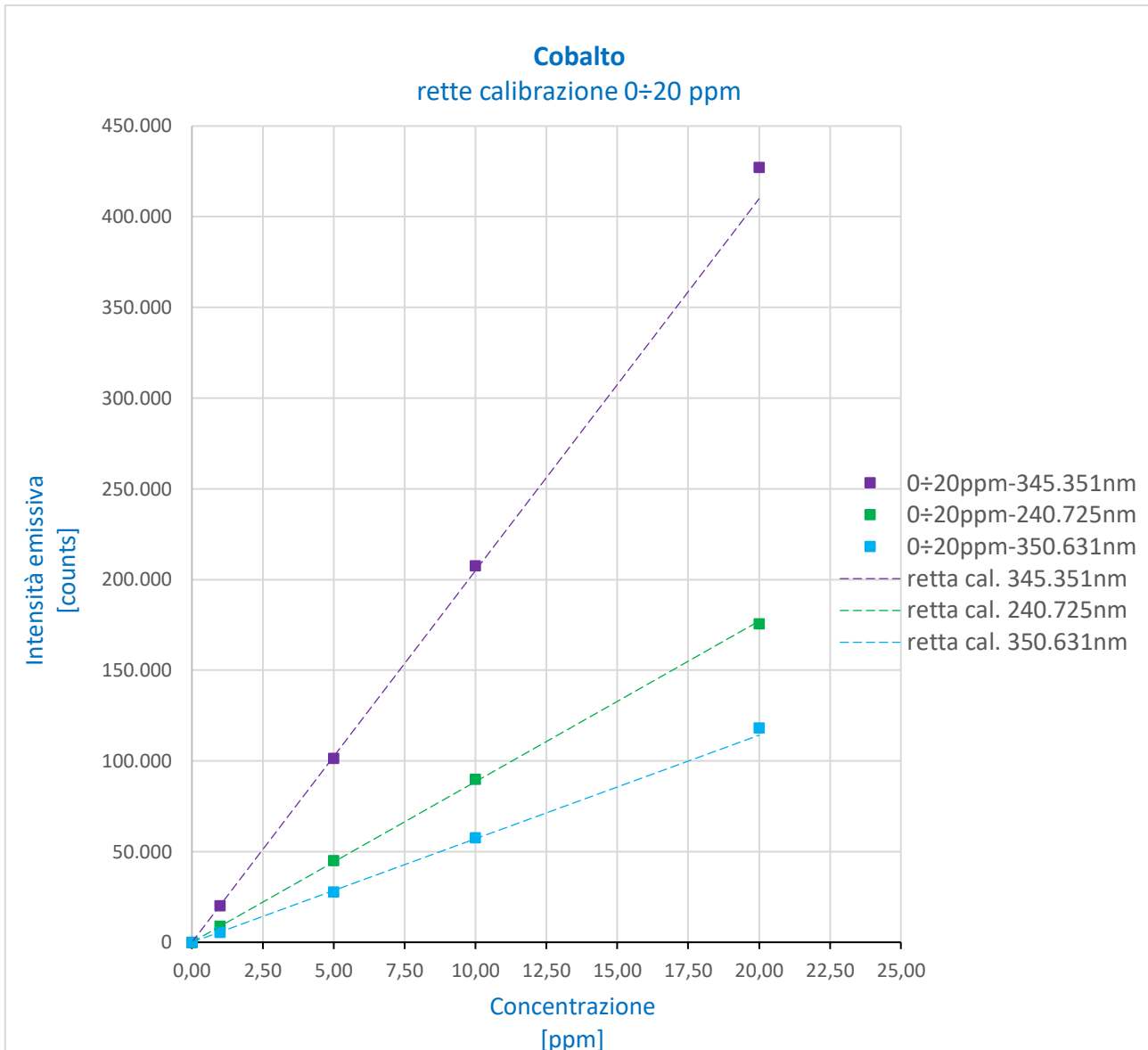


Figura 12 rette di calibrazione del cobalto al variare delle lunghezze d'onda ipotizzate (range 0-20ppm)

Come desumibile dall'osservazione delle tre rette di calibrazione ottenute per il cobalto al variare di  $\lambda$ , la retta corrispondente a  $\lambda=345.351$  nm, di equazione pari  $I = 20497.97 C - 69.51$ , è caratterizzata da un coefficiente angolare di un ordine di grandezza maggiore di quello della retta  $I = 8852.57 C - 0.39$  ottenuta per  $\lambda=240.725$  nm. Al fine di ridurre, durante le misurazioni, il rischio di incorrere in fenomeni di saturazione del segnale, e di dover rettificare le concentrazioni dei campioni analizzati con operazioni di diluizione, si conferma quale soluzione più opportuna la lunghezza d'onda  $\lambda_{co} = 240.725$  nm.

Ad ulteriore riprova della stabilità del segnale emesso dal cobalto in corrispondenza della lunghezza d'onda  $\lambda=240.725$  nm al variare della concentrazione dell'analita, ovvero dell'opportunità di adottare il metodo di adattamento lineare in sede di calibrazione, si riportano di seguito gli spettri di misura restituiti dal rivelatore al variare della concentrazione dell'analita. Come visibile gli spettri mostrano lo stesso andamento ed il picco emissivo di massima intensità si ha per tutti gli spettri in corrispondenza di  $\lambda=240.725$  nm.

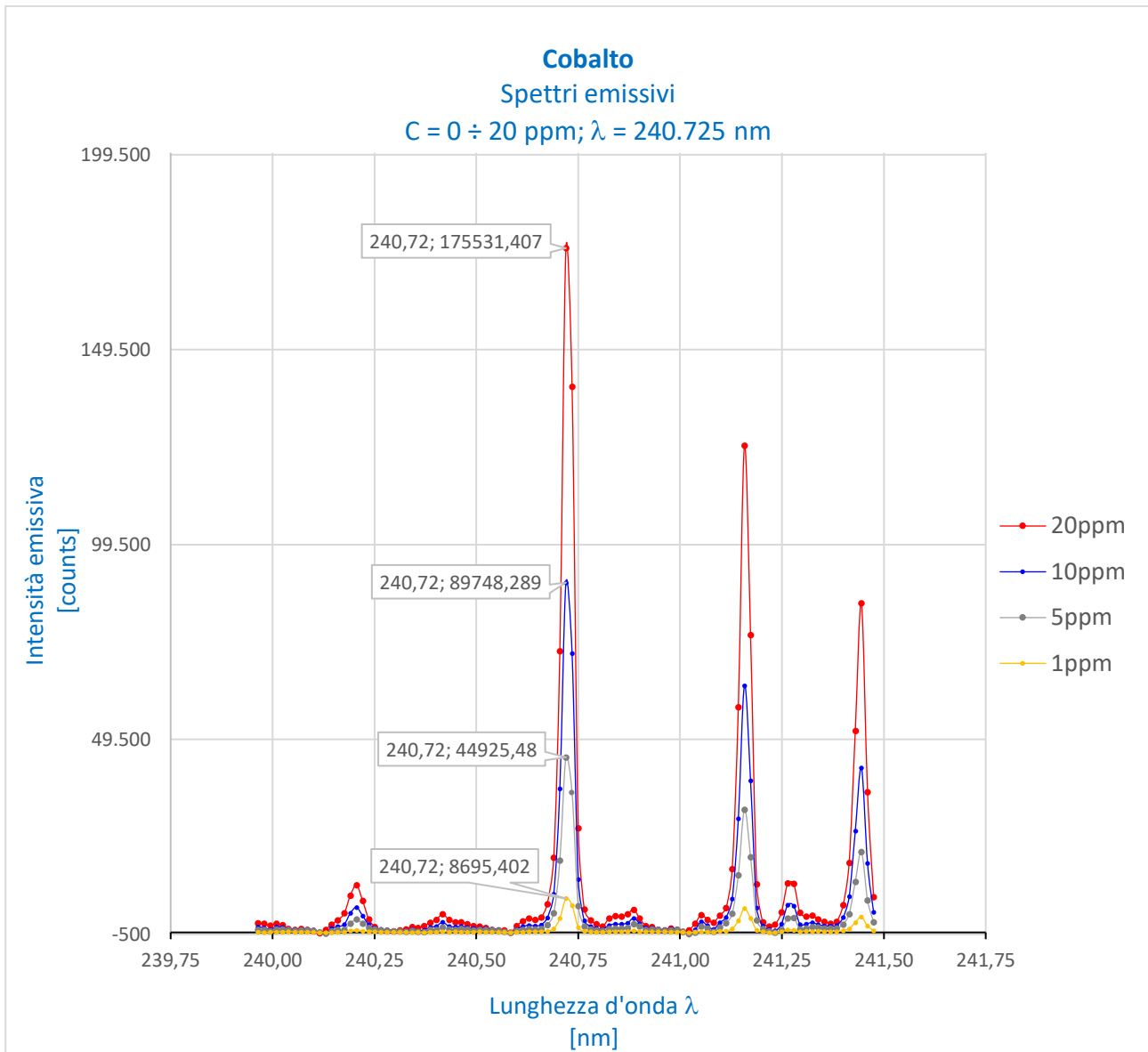


Figura 13 Spettri emissivi del cobalto per  $\lambda = 240,725$  nm al variare della concentrazione del campione

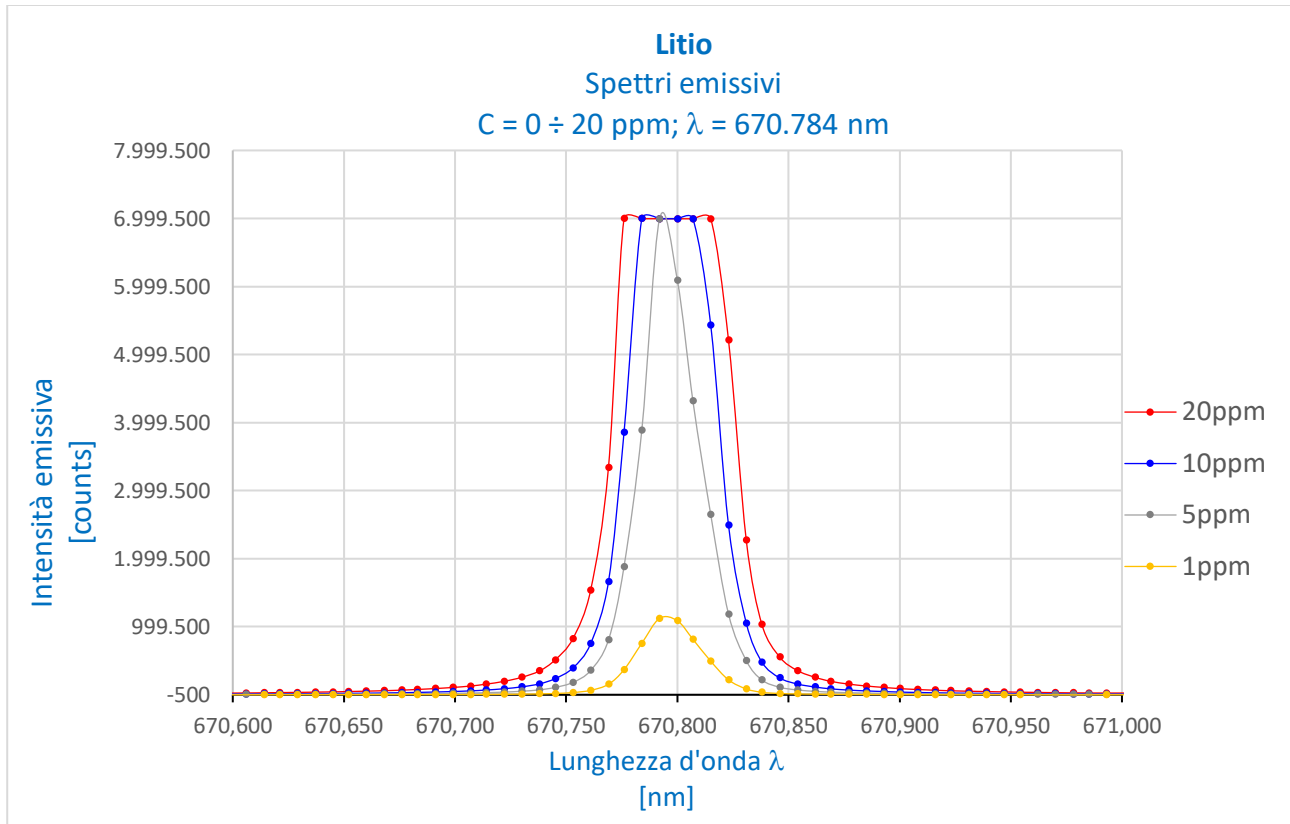
Le valutazioni riportate a titolo di esempio per il cobalto, sono state eseguite analogamente anche nei confronti di manganese, litio e nickel.

Per quanto riguarda la calibrazione di manganese e nickel i risultati hanno confermato la possibilità di poter operare un adattamento di tipo lineare lungo l'intero range 0-20ppm e le lunghezze d'onda ottimali sono risultate essere:  $\lambda_{Mn}=257.610$  nm,  $\lambda_{Ni}=361.939$  nm.

Per quanto riguarda la calibrazione del Litio, come spesso avviene nei metalli alcalino terrosi, tale elemento è risultato caratterizzato da intensità emissive molto elevate per entrambe le lunghezze d'onda ipotizzate  $\lambda=670.784$  nm e  $\lambda = 610.365$  nm.

In particolare, il tentativo di calibrazione effettuato nel range 1-20 ppm con la lunghezza d'onda corrispondente alla linea emissiva principale del litio  $\lambda=670.784$  nm ha evidenziato problemi di rivelazione da parte del sensore ccd a causa di saturazione del segnale per concentrazioni maggiori o uguali a 5ppm. In corrispondenza della lunghezza d'onda  $\lambda = 610.365$  nm, sono stati invece riscontrati i problemi di linearità

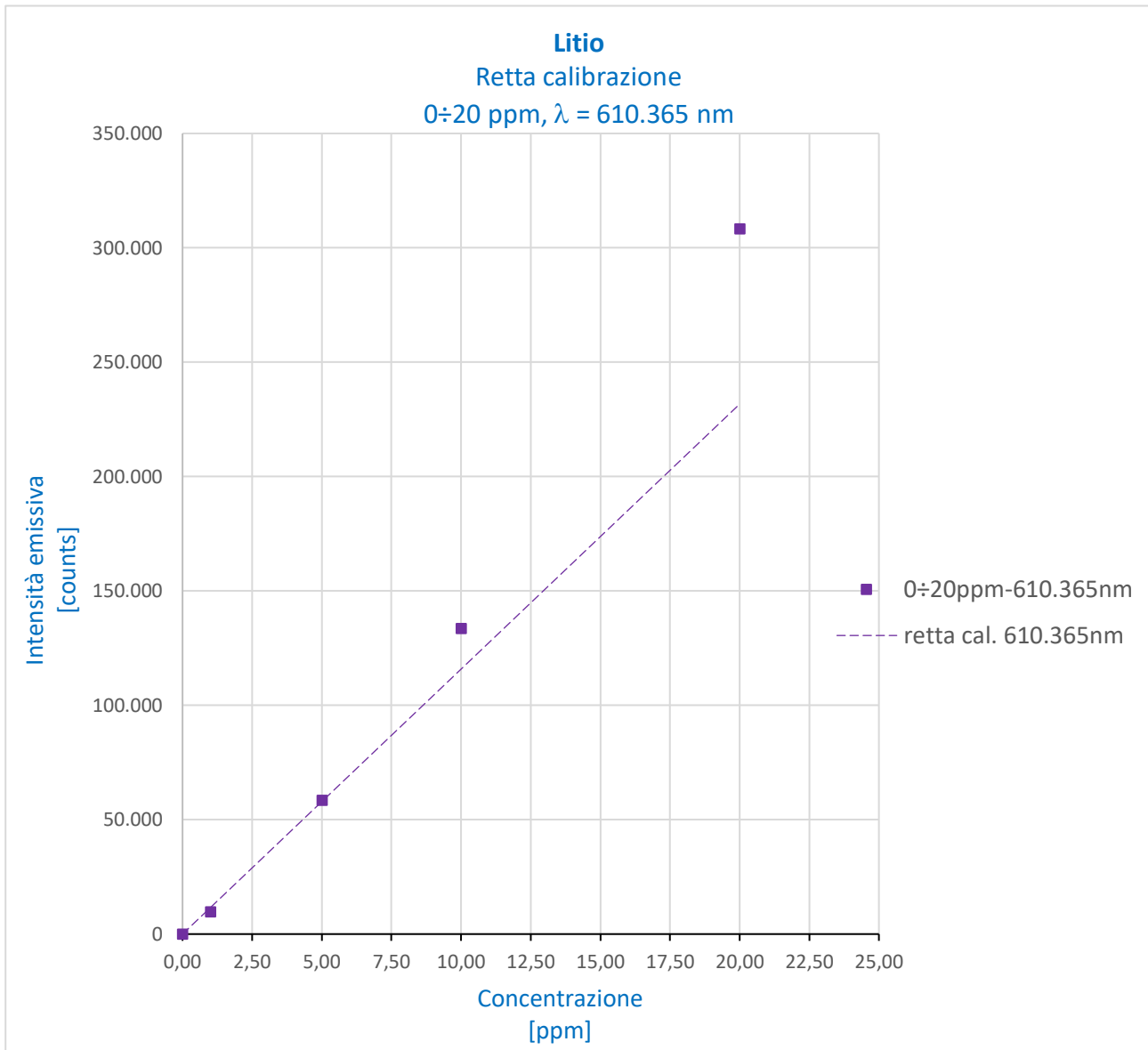
del comportamento emissivo tipicamente osservabili nei metalli alcalino terrosi, ovvero in sede di applicazione del metodo di adattamento lineare lungo il range 0÷20 ppm la retta di calibrazione stimata, in corrispondenza del valore di concentrazione 20ppm, restituisce un errore di calibrazione pari al 33%, maggiore della soglia ritenuta accettabile pari a 20% (come deducibile dalla retta di calibrazione riportata nel grafico sottostante).



**Figura 14 Spettri emissivi del litio per  $\lambda = 670.784 \text{ nm}$  al variare della concentrazione del campione**

Nel grafico di Figura 14 sono riportati gli spettri emissivi del litio per  $\lambda=670.784 \text{ nm}$  al variare della concentrazione. A riprova della presenza di fenomeni di saturazione del segnale, gli spettri corrispondenti a concentrazioni di litio maggiori di 5 ppm, in luogo del classico picco emissivo, mostrano un caratteristico plateau corrispondente all'intensità massima rilevabile dal sensore ccd in dotazione allo strumento mp-aes utilizzato.

Per quanto riguarda i risultati di calibrazione ottenuti in corrispondenza della lunghezza d'onda  $\lambda=610.365 \text{ nm}$ , pur non avendo problemi di saturazione del segnale causati da eccessiva intensità emissiva, si osserva una minore linearità nel comportamento emissivo del litio al variare della sua concentrazione (per motivi connessi alla reattività energetica dell'elemento analizzato), di conseguenza il metodo di calibrazione lineare restituisce un errore di calibrazione crescente all'aumentare della concentrazione. Tale errore è particolarmente evidente nel range di concentrazioni compreso tra 10 e 20 ppm, dove si ha un errore di calibrazione massimo che raggiunge valori del 33%, non accettabile ai fini della procedura analitica oggetto di studio.

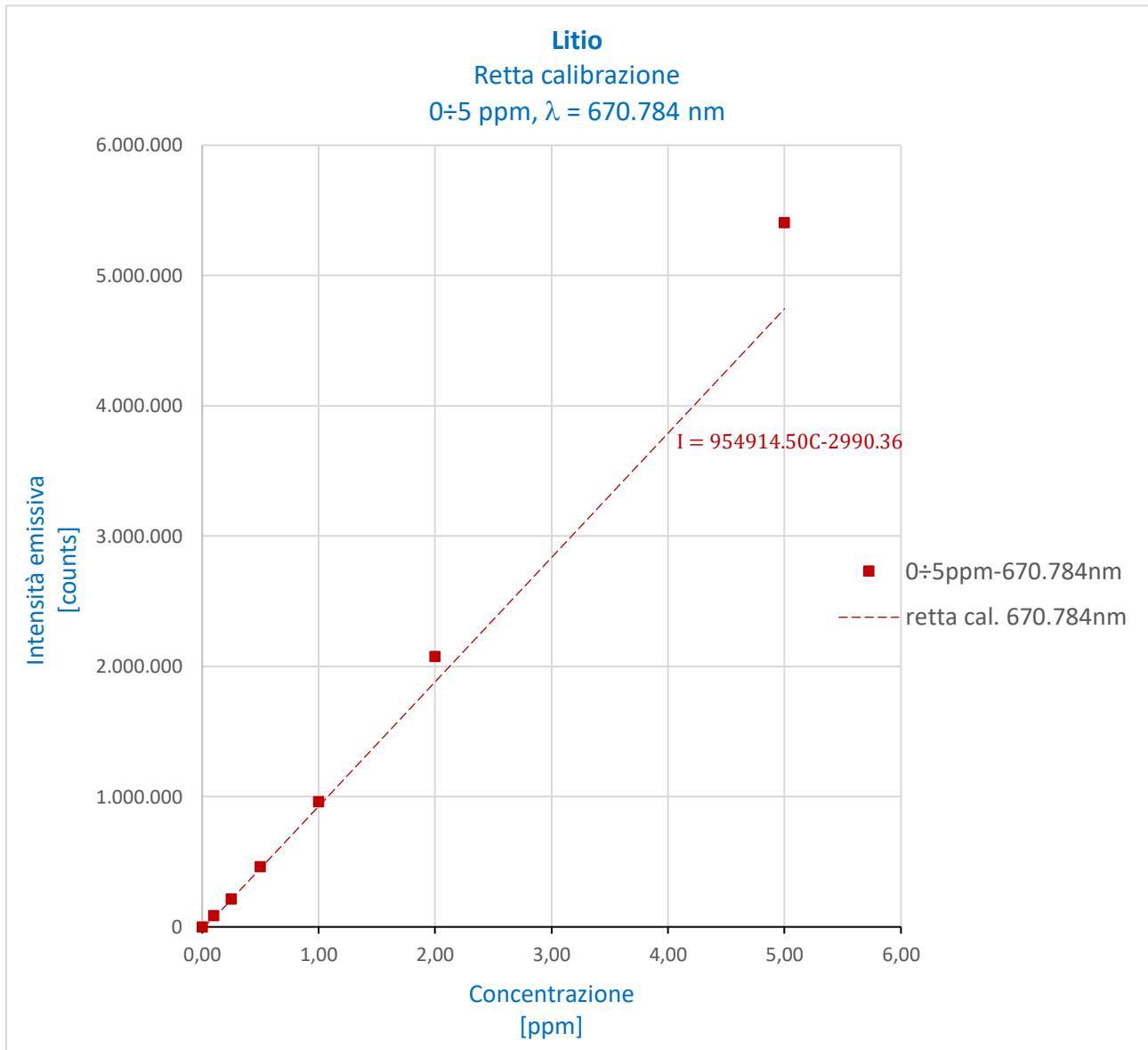


**Figura 15 retta di calibrazione del litio per  $\lambda = 610.365 \text{ nm}$  (range 0-20ppm)**

Alla luce dei risultati ottenuti è stato ritenuto opportuno sfruttare l'elevata intensità emissiva del litio osservata in corrispondenza della lunghezza d'onda  $\lambda=670.784 \text{ nm}$ , ed il suo comportamento marcatamente lineare nel range di concentrazioni 0÷5ppm, ripetendo la procedura di adattamento del metodo di calibrazione con valori di concentrazione minori.

L'impiego della lunghezza d'onda  $\lambda=610.365 \text{ nm}$  è stato escluso in quanto in corrispondenza di tale linea emissiva, si ha una relazione non lineare tra risposta strumentale e concentrazione di litio già per valori di concentrazioni pari a 5ppm. Inoltre, per via delle basse intensità emissive caratteristiche di tale lunghezza d'onda, l'approccio di operare una calibrazione in un range di concentrazioni minori non è stato ritenuto percorribile a causa dei possibili problemi di rilevabilità dell'analita.

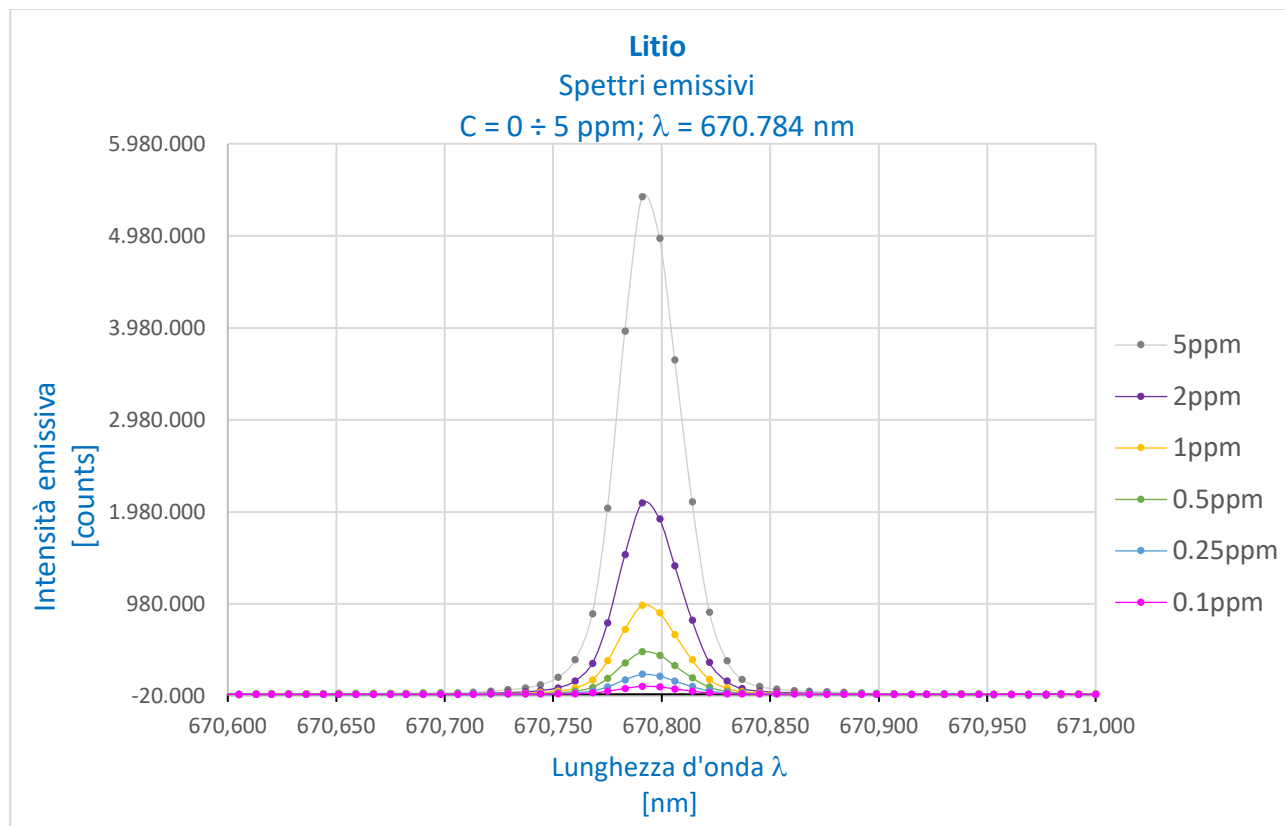
Per le motivazioni sopra riportate la procedura di calibrazione per  $\lambda=670.784$  nm è stata ripetuta impiegando soluzioni standard contenenti i 4 elementi Co, Li, Mn, Ni in concentrazione pari a 0.1 ppm, 0.25 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm.



**Figura 16 retta di calibrazione del litio per  $\lambda = 670.784$  nm (range 0-5ppm)**

Come visibile dalla Figura 16 la curva di calibrazione ottenuta nel range di concentrazioni 0÷5 ppm testimonia un rapporto di maggiore linearità dell'energia emessa al variare della concentrazione del campione. Il metodo adottato restituisce un errore di calibrazione massimo pari al 14% in corrispondenza delle concentrazioni maggiori (5ppm), valore ritenuto accettabile ai fini delle attività analitiche oggetto dello studio; pertanto, la calibrazione del litio può essere considerata ottimale per la lunghezza d'onda  $\lambda_{Li}=670.784$  nm. A conferma della nota reattività energetica del litio il coefficiente angolare della retta Intensità-concentrazione risulta piuttosto elevato, ovvero anche per piccoli incrementi di concentrazione si hanno incrementi di intensità importanti fino al fenomeno di saturazione del segnale già osservato per concentrazioni maggiori di 5ppm.

Si riportano infine gli spettri di misura restituiti dal rivelatore al variare della concentrazione dell'analita nel range 0÷5ppm. Diversamente da quanto avviene in corrispondenza della stessa lunghezza d'onda, ma nel range 0÷20ppm, gli spettri per concentrazioni minori di 5ppm mostrano coerenza nella forma, e l'assenza di fenomeni di saturazione del segnale è testimoniata graficamente dall'assenza di plateau, ovvero dalla presenza di picchi in corrispondenza delle intensità emissive massime dei diversi spettri.



**Figura 17 Spettri emissivi del litio per  $\lambda = 670.784$  nm al variare della concentrazione del campione (range 0-5ppm)**

#### 2.2.5.2 Range di rilevabilità ottimali

In seguito alla scelta della lunghezza d'onda ottimale basata sul criterio di minimizzazione delle interferenze e dell'errore di calibrazione, per ogni elemento, al fine di migliorare ulteriormente la precisione della metodica analitica sviluppata, esplorando i limiti di rivelabilità dello strumento, è stato definito il range di rilevabilità ottimale, ovvero il range di concentrazioni coperte dalla curva di calibrazione in cui l'errore di misurazione risulta minore di una soglia pari al 10%.

A tal fine sono stati realizzati campioni a concentrazioni note di cobalto, litio, manganese e nickel, detti campioni sono stati analizzati adottando le lunghezze d'onda ottimali individuate nella fase di calibrazione:  $\lambda_{Co}=240.725$  nm,  $\lambda_{Li}=670.784$  nm,  $\lambda_{Mn}=257.610$  nm,  $\lambda_{Ni}=361.939$  nm, e infine sono stati stimati gli errori di misura confrontando i valori di concentrazione teorici noti a priori con le concentrazioni reali restituite dal metodo di adattamento scelto in fase di calibrazione.

L'errore di misura è definito secondo l'equazione:

**Equazione 4**

$$E\% = \frac{|C_{teorica} - C_{reale}| \cdot 100}{C_{teorica}}$$

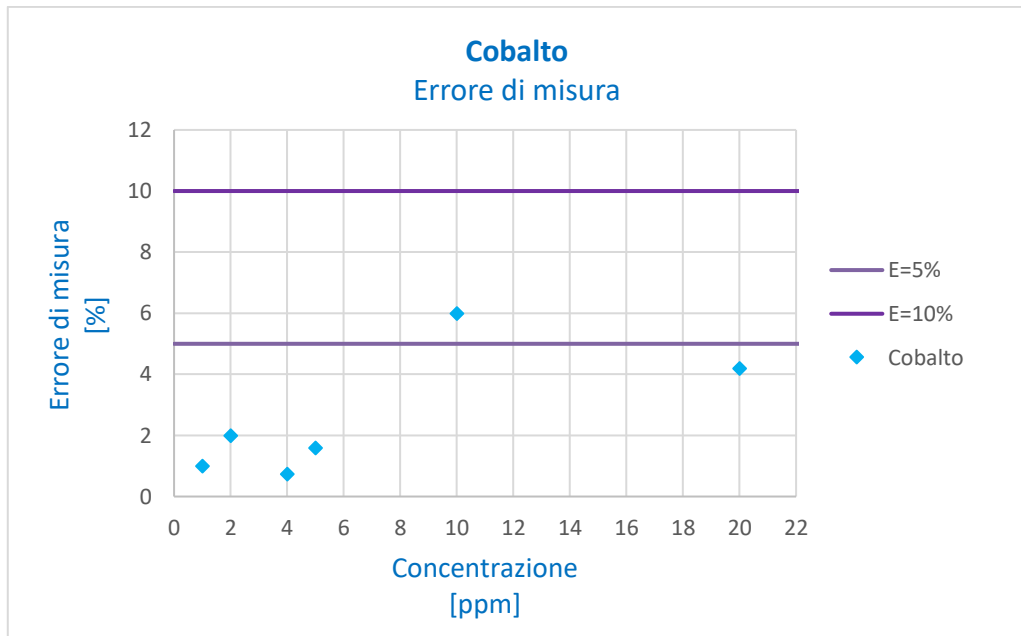
Dove  $C_{teorica}$  è la concentrazione nota del campione costruito al fine di testare il metodo di adattamento realizzato con il software.

$C_{reale}$  è la concentrazione restituita dalla retta di calibrazione ottimizzata (con errore di calibrazione minore del 20%).

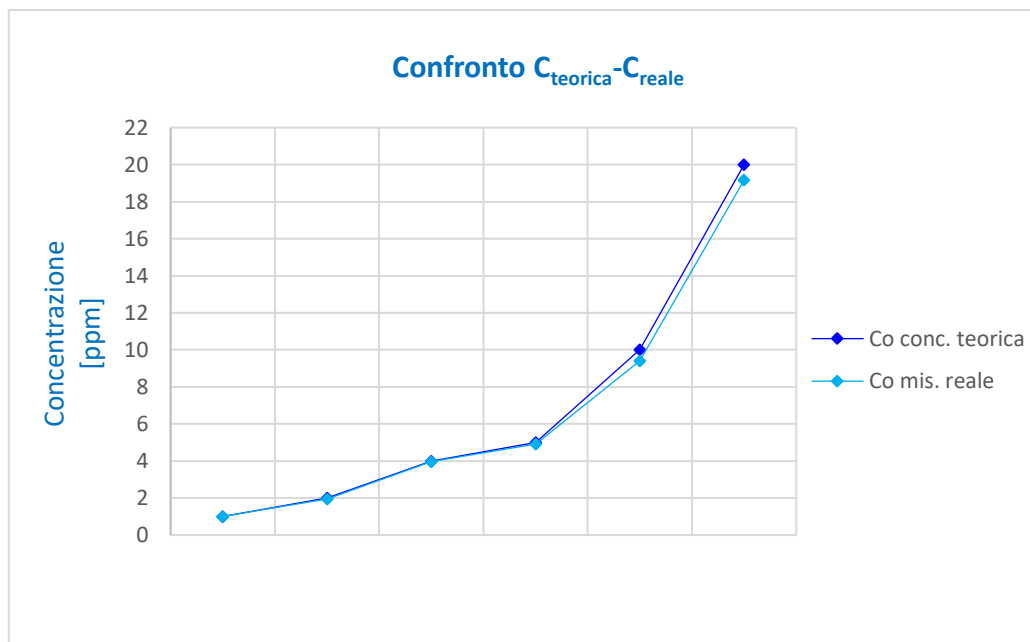
I risultati ottenuti per ogni analita in termini di errore di misura e di differenza tra il valore di concentrazione teorico noto ed il risultato della misura reale restituita dal metodo di adattamento realizzato, sono riportati di seguito in forma tabellare (Tabella 11 Tabella 11 Errori di misura del metodo di adattamento realizzato) ed in forma grafica rispettivamente nella Figura 18, Figura 19, Figura 20, Figura 21.

**Tabella 11 Errori di misura del metodo di adattamento realizzato**

<b>Cobalto</b>			<b>Nickel</b>		
$\lambda_{Co} = 240.725 \text{ nm}$			$\lambda_{Ni} = 361.939 \text{ nm}$		
$C_{teorica}$	$C_{reale}$	E%	$C_{teorica}$	$C_{reale}$	E%
[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]
1	1.01	1.0	1	0.92	8.0
2	1.96	2.0	2	1.88	6.0
4	3.97	0.7	4	3.79	5.3
5	4.92	1.6	5	4.75	5.0
10	9.40	6.0	10	9.77	2.3
20	19.16	4.2	20	19.40	3.0
<b>Manganese</b>			<b>Litio</b>		
$\lambda_{Mn} = 257.610 \text{ nm}$			$\lambda_{Li} = 670.784 \text{ nm}$		
$C_{teorica}$	$C_{reale}$	E%	$C_{teorica}$	$C_{reale}$	E%
[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]
1	0.91	9.0	0.1	0.09	10.0
2	1.84	8.0	0.25	0.24	4.0
4	3.79	5.3	0.5	0.50	0.0
5	4.66	6.8	1	1.01	1.0
10	9.68	3.2	2	2.14	7.0
20	20.74	3.7	4	4.51	12.8
			5	5.62	12.4



**Figura 18a Errore di misura per il cobalto nel range 0÷20 ppm**



**Figura 18b Confronto concentrazione teorica e reale per il cobalto nel range 0÷20 ppm**

Come deducibile dal grafico di Figura 18a il metodo di adattamento costruito in sede di calibrazione restituisce un errore di misura della concentrazione di cobalto sempre minore della soglia ritenuta accettabile pari al 10 %.

A conferma del buon risultato analitico ottenuto per il cobalto, il confronto tra i valori di concentrazione teorici e reali ottenuti con tale metodo di adattamento, mostra un effetto di sovrapposizione dei risultati nel range 0÷5 ppm ed un discostamento trascurabile nel range 5÷20ppm.

Sulla base dei risultati ottenuti è possibile affermare che la retta di calibrazione prodotta per le operazioni di misura della concentrazione del cobalto può essere utilizzata lungo l'intero range 0÷20 ppm con errore di misura sempre minore del 5% ad eccezione del punto di misura a 10 ppm dove l'errore stimato è risultato pari al 6 %.



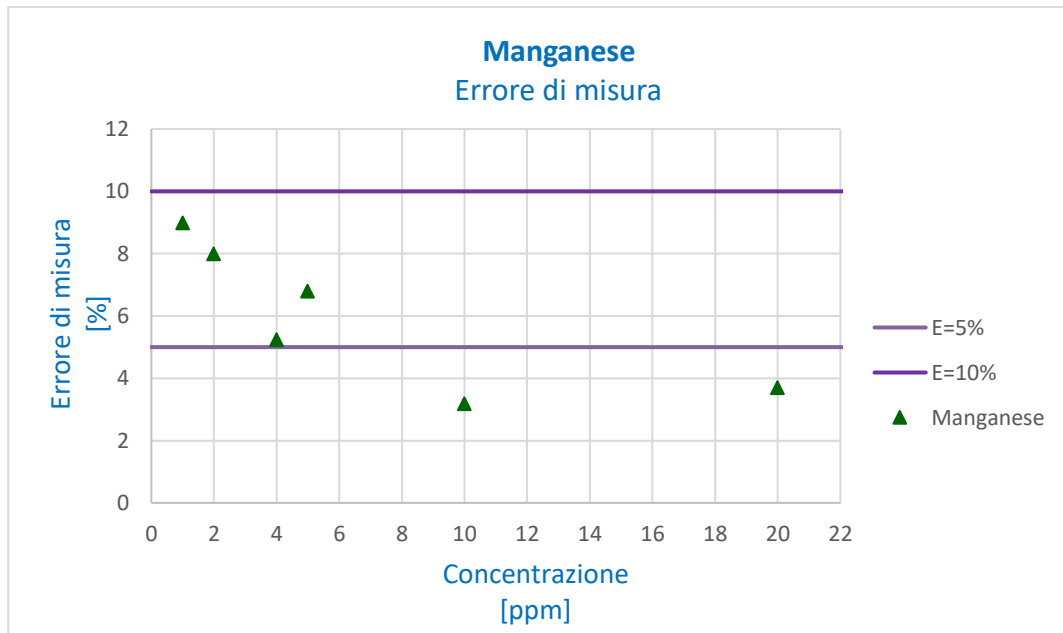


Figura 19a Errore di misura per il manganese nel range 0÷20 ppm

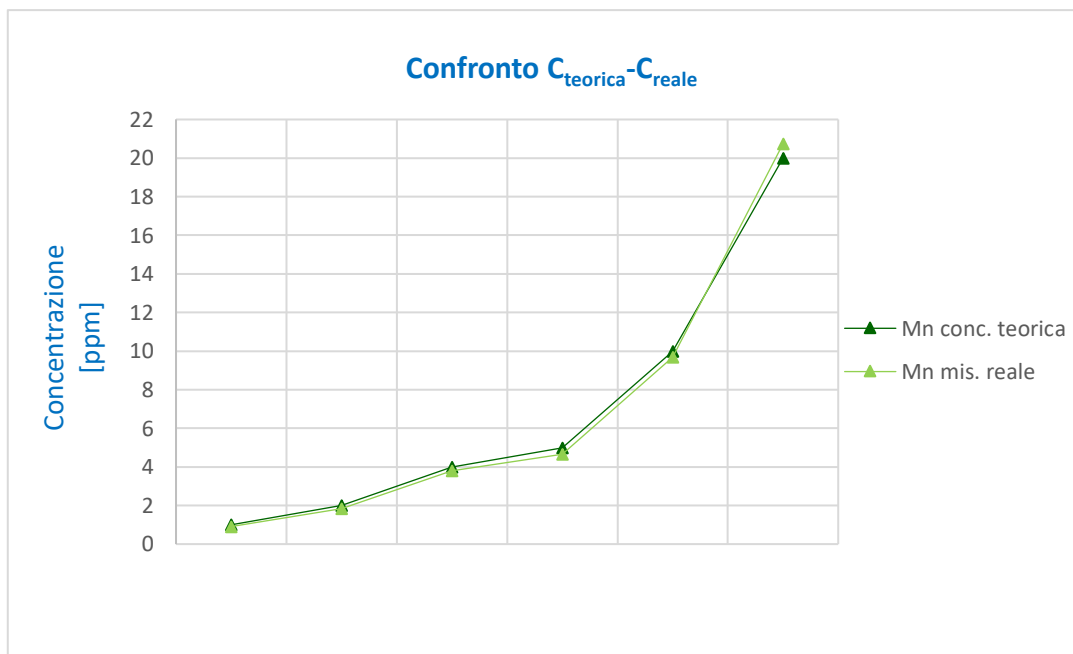


Figura 19b Confronto concentrazione teorica e reale per il manganese nel range 0÷20 ppm

Analogamente a quanto osservato per le misure di concentrazione del cobalto, il metodo di adattamento costruito in sede di calibrazione restituisce un errore di misura della concentrazione di manganese sempre minore del 10%.

Il confronto tra i valori di concentrazione teorici e reali ottenuti con il metodo di adattamento scelto, mostra un effetto di sovrapposizione dei risultati nel range 0÷10 ppm ed un discostamento trascurabile nel range 10÷20ppm.

Sulla base dei risultati ottenuti è possibile affermare che la retta di calibrazione prodotta per le operazioni di misura della concentrazione del manganese può essere utilizzata lungo l'intero range 0÷20 ppm con errore di misura minore del 9% nel range 0÷5ppm, e con errore minore del 4% nel range 10÷20ppm.

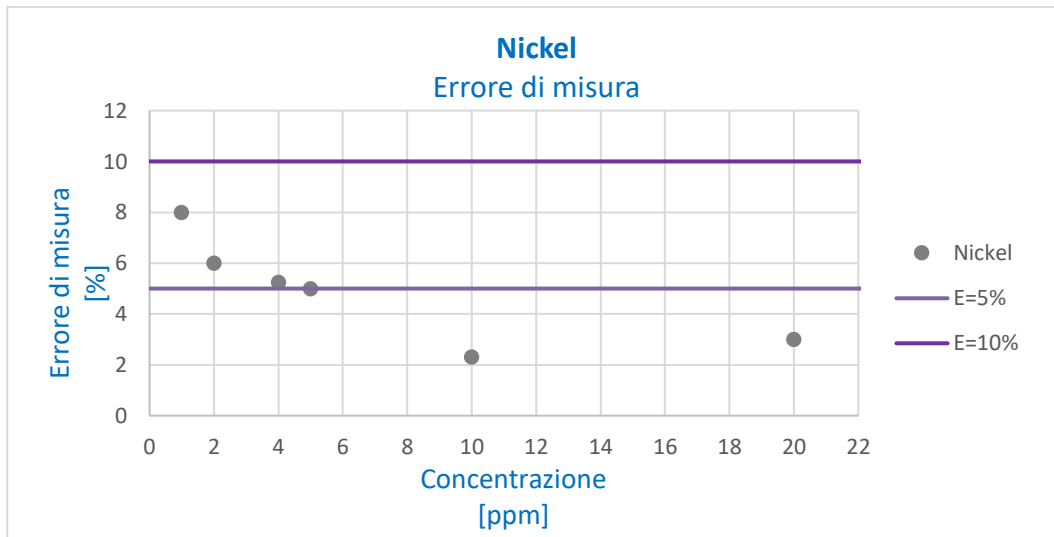


Figura 20a Errore di misura per il nickel nel range 0÷20 ppm

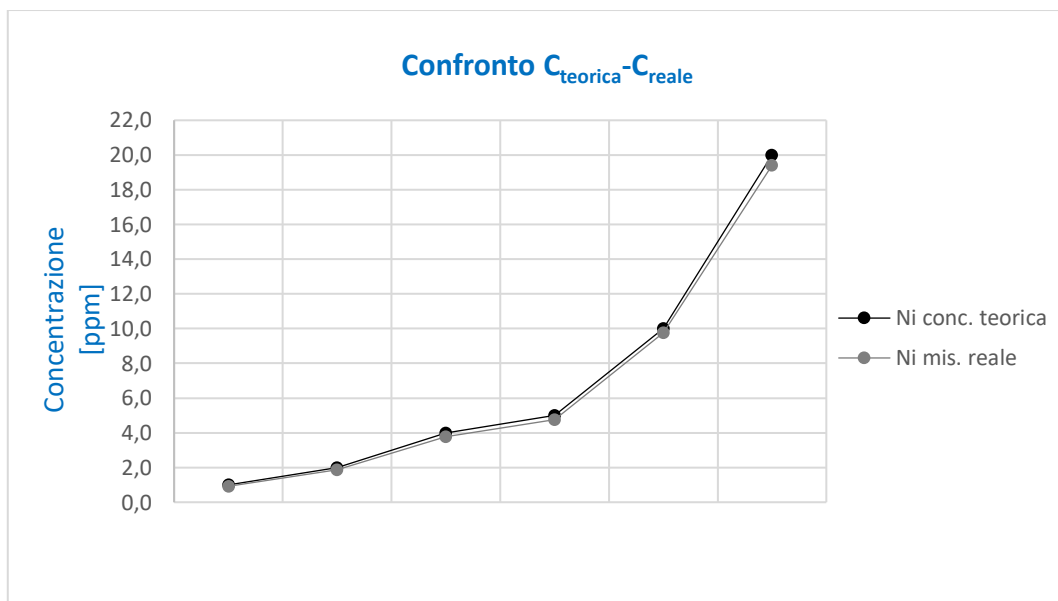


Figura 20b Confronto concentrazione teorica e reale per il nickel nel range 0÷20 ppm

Così come osservato per le misure di concentrazione del cobalto e del manganese, il metodo di adattamento costruito può essere utilizzato lungo l'intero range 0÷20 ppm di concentrazioni di nickel con errore di misura minore del 8% nel range 0÷4ppm, e con errore minore del 5% nel range 5÷20ppm.

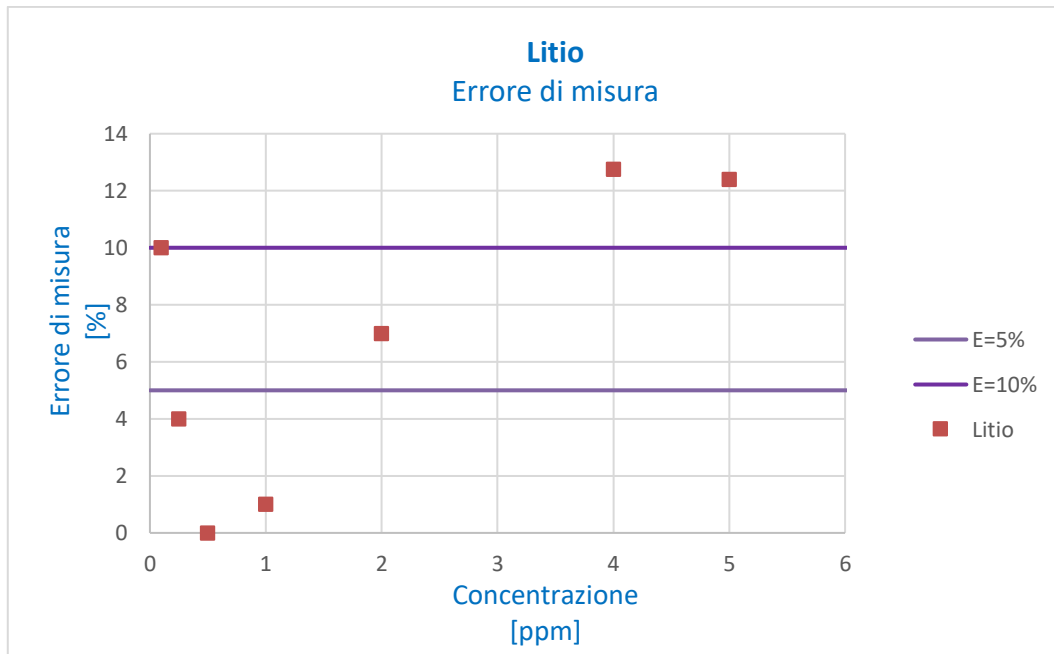


Figura 21a Errore di misura per il litio nel range 0÷5 ppm

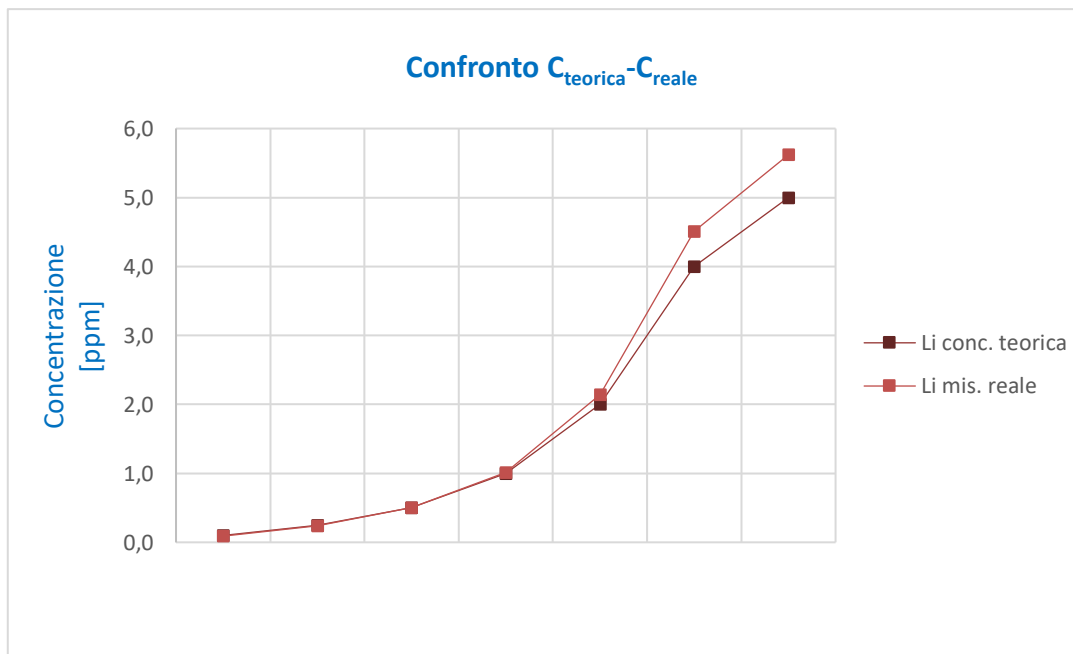


Figura 21b Confronto concentrazione teorica e reale per il litio nel range 0÷5 ppm

Per quanto concerne il litio il metodo di adattamento costruito restituisce un errore di misura minore del 10 % per il range di concentrazione 0.25÷2 ppm, mentre per valori di concentrazione pari a 0.1ppm e nel range di concentrazioni 4÷5ppm l'errore non risulta accettabile.

Sulla base dei risultati ottenuti pertanto è possibile affermare che la retta di calibrazione costruita può essere utilizzata esclusivamente nel range 0.25÷2 ppm, con errore di misura minore del 5% nel range 0.25÷1ppm, e con un errore del 7% per concentrazioni dell'ordine di 2 ppm.

Il percorso operativo e concettuale descritto, incentrato sull'individuazione della lunghezza d'onda opportuna al fine di eludere l'effetto di specie chimiche interferenti, e la definizione del range di rilevabilità ottimale in ragione dei limiti di rivelabilità dell'analizzatore impiegato, rappresentano fasi sostanziali propedeutiche all'ottimizzazione della metodica analitica specificamente progettata per la matrice oggetto di studio.

Sulla scorta dei risultati ottenuti è stato possibile definire le lunghezze d'onda ottimizzate per ognuno degli elementi chimici oggetto di studio ed i parametri del metodo di adattamento impiegato in sede di calibrazione dello strumento.

Per chiarezza di rappresentazione nella Tabella 12 si riporta una sintesi dei parametri principali alla base del metodo analitico sviluppato, in essa sono rappresentati i parametri alla base del metodo di calibrazione adottato, le lunghezze d'onda selezionate in base alle proprietà spettrali degli elementi chimici Co, Mn, Ni, Li, ed i range di rilevabilità da rispettare nell'ambito delle operazioni di preparativa dei campioni da analizzare al fine di ottenere misure con errore minimizzato.

**Tabella 12 parametri e performance metodo analitico ottimizzato**

Metodo di correzione errore di fondo	automatico
Metodo di adattamento curva calibrazione	lineare
Limite per il coefficiente di correlazione	0.996
Limite per l'errore di calibrazione	20 %
<b>Cobalto</b>	
$\lambda_{Co}$	240.725 nm
Range rilevabilità	0÷20 ppm
E%	< 6%
<b>Manganese</b>	
$\lambda_{Mn}$	257.610 nm
Range rilevabilità	4÷20 ppm
E%	< 5.3%
<b>Nickel</b>	
$\lambda_{Ni}$	361.939 nm
Range rilevabilità	4÷20 ppm
E%	< 5.3%
<b>Litio</b>	
$\lambda_{Li}$	670.784 nm
Range rilevabilità	0.25÷2 ppm
E%	< 7%

Per quanto riguarda i catodi di tipo LFP, è stato utilizzato lo stesso approccio metodologico ed è stato appurato che le lunghezze d'onda ottimali sono le seguenti:  $\lambda_{Li}$  = 670.784 nm,  $\lambda_{Fe}$  = 371.993 nm,  $\lambda_P$  = 213.618 nm,  $\lambda_{Al}$  = 396.152 nm,  $\lambda_{Mn}$  = 279.482 nm.

## 2.2.6 Analisi dei campioni

Al fine di verificare l'efficacia del metodo di caratterizzazione chimica dei materiali catodici sviluppato, l'intera procedura di caratterizzazione è stata applicata a tre tipologie di polveri catodiche di tipo NMC: NMC111 (catodo NMC di benchmark fino agli anni 2000), NMC622 e NMC811 (tecnologie NMC recenti con contenuti di cobalto ulteriormente ridotti), per ognuna delle tre generazioni di polvere catodica è stato realizzato un doppio esemplare, uno realizzato impiegando ossido di manganese MnO ed uno realizzato con ossido di manganese MnO<sub>2</sub> per un totale di sei tipologie di bulk. Tale scelta è connessa alle informazioni raccolte nell'ambito dello studio preliminare bibliografico da cui è emerso che i catodi NMC di nuova generazione, ottimizzati in termini di densità di energia/potenza, mostrano maggiore durata del ciclo e migliori prestazioni di sicurezza grazie alla presenza di Mn<sup>4+</sup> stabile nello strato superficiale [24].

Analogamente a quanto eseguito in sede di preparativa dei campioni finalizzata alle prove di lisciviazione (si veda paragrafo 2.2.4 Preparativa dei campioni), le sei polveri catodiche sono state realizzate miscelando ossidi metallici commerciali in rapporti tali da simulare le caratteristiche quantitative degli elementi catodici attivi presenti nei catodi NMC111, NMC622, NMC811.

Nella tabella seguente è riportata la composizione in massa dei campioni oggetto di studio per i quali sono state anche indicate le masse teoriche calcolate in base agli indici stechiometrici e le quantità reali utilizzate in sede di preparazione dei bulk sottoposti ad analisi.

**Tabella 13 masse dei campioni di bulk sperimentali**

		Li <sub>2</sub> O	NiO	CoO	MnO <sub>2</sub>	tot. bulk
		[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
NMC111	bulk teorico	50.00	78.56	78.81	91.44	298.81
	3B1	50.39	78.48	78.65	90.95	298.47
NMC622	bulk teorico	53.00	158.98	53.16	61.68	326.82
	3B2	52.78	158.77	53.18	61.65	326.38
NMC811	bulk teorico	175.00	726.15	52.66	112.01	1065.82
	3B3	175.28	726.23	52.65	111.77	1065.93
		Li <sub>2</sub> O	NiO	CoO	MnO	tot. bulk
		[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
NMC111	bulk teorico	50.00	78.56	78.81	74.61	281.98
	4B1	49.99	78.66	78.86	74.68	282.19
NMC622	bulk teorico	53.00	158.98	53.16	50.33	315.47
	4B2	52.93	159.01	53.39	49.95	315.28
NMC811	bulk teorico	175.00	726.15	52.66	91.40	1045.21
	4B3	174.90	726.22	52.74	91.87	1045.73

I test di solubilizzazione hanno permesso di individuare l'acqua regia e le corrispondenti condizioni di processo ottimali in termini di temperatura di reazione e rapporto solido/liquido. Sulla scorta dei parametri operativi individuati, la solubilizzazione completa dei sei bulk è stata eseguita nelle condizioni di lisciviazione riassunte di seguito in formato tabellare.

**Tabella 14 Condizioni di solubilizzazione dei campioni**

campione	lisciviante	ossido	m	m <sub>tot</sub>	S/L	N	condiz. termiche	Solubilizzazione
		[-]	[mg]	[mg]	[mg/mL]	[eq/L]	[-]	1h
3B1	Acqua Regia	Li <sub>2</sub> O	50.39	298.47	23.0	HCl 9N	75°C in agitazione	Sì
		NiO	78.48					
		CoO	78.65			HNO <sub>3</sub> 3.6N		
		MnO <sub>2</sub>	90.95					
3B2	Acqua Regia	Li <sub>2</sub> O	52.78	326.38	23.0	HCl 9N	75°C in agitazione	Sì
		NiO	158.77					
		CoO	53.18			HNO <sub>3</sub> 3.6N		
		MnO <sub>2</sub>	61.65					
3B3	Acqua Regia	Li <sub>2</sub> O	175.28	1065.93	23.0	HCl 9N	75°C in agitazione	Sì
		NiO	726.23					
		CoO	52.65			HNO <sub>3</sub> 3.6N		
		MnO <sub>2</sub>	111.77					
4B1	Acqua Regia	Li <sub>2</sub> O	49.99	282.19	23.0	HCl 9N	75°C in agitazione	Sì
		NiO	78.66					
		CoO	78.86			HNO <sub>3</sub> 3.6N		
		MnO	74.68					
4B2	Acqua Regia	Li <sub>2</sub> O	52.93	315.28	23.0	HCl 9N	75°C in agitazione	Sì
		NiO	159.01					
		CoO	53.39			HNO <sub>3</sub> 3.6N		
		MnO	49.95					
4B3	Acqua Regia	Li <sub>2</sub> O	174.90	1045.73	23.0	HCl 9N	75°C in agitazione	Sì
		NiO	726.22					
		CoO	52.74			HNO <sub>3</sub> 3.6N		
		MnO	91.87					

A valle del processo di solubilizzazione tutti i campioni sono stati diluiti con acqua ultra pura e portati al volume di 100 mL.

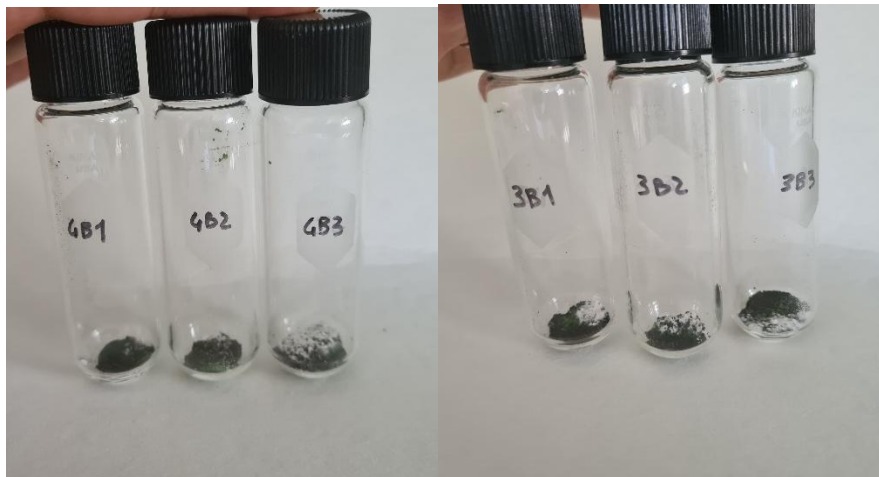


Figura 22 Campioni di bulk sperimentali 3B1, 3B2, 3B3, 4B1, 4B2, 4B3

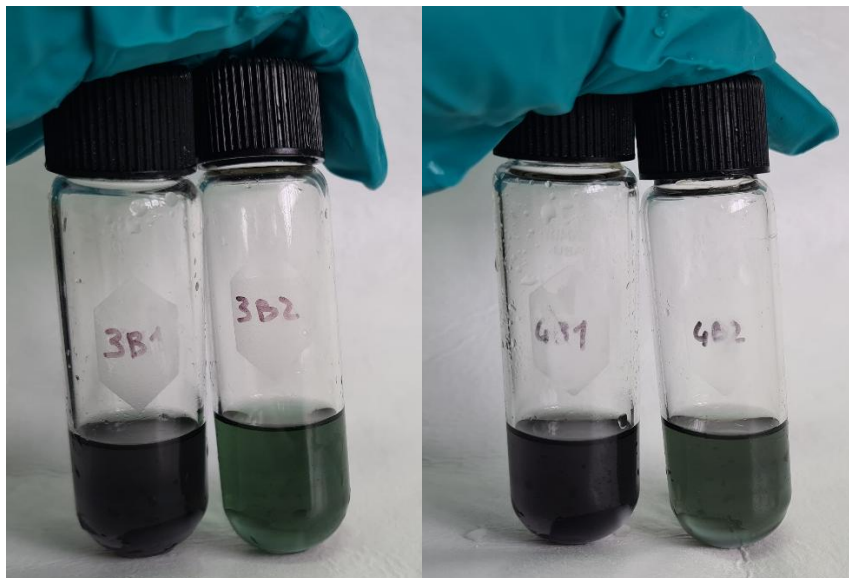


Figura 23 Campioni completamente solubilizzati



Figura 24 campioni di bulk solubilizzati con acqua regia portati a volume opportuno (1<sup>a</sup> diluizione)

Così come previsto dal metodo di caratterizzazione sviluppato, in seguito all'operazione di portata a volume noto, per ognuno dei campioni sono state prelevate aliquote di circa 20 mL e sottoposte ad una procedura

di filtrazione manuale per mezzo di siringhe con membrane filtranti Millipore® di dimensione media pori di 0.22 µm.

Da ognuna delle 6 aliquote di soluzioni filtrate (3B1, 3B2, 3B3, 4B1, 4B2, 4B3) sono stati prelevati campioni da sottoporre alle successive operazioni di diluizione.

Per ottenere campioni a concentrazioni di Co, Li, Mn e Ni rientranti nei range di rilevabilità ottimali per gli strumenti usati, ovvero per l'individuazione del fattore di diluizione da applicare nella preparazione delle soluzioni da analizzare per via strumentale, è stata costruita una tabella di calcolo i cui risultati sono illustrati a titolo di esempio nella Tabella 15.

Dalla Tabella 15 si evince ad esempio che per avere una concentrazione di circa 5 ppm in Co (concentrazione ottimale per minimizzare l'errore analitico nella misura del Co) da un campione contenente in partenza circa 62 mg di Co, dopo una prima diluizione 1 a 8, è necessario diluire ulteriormente 125 volte.

**Tabella 15 Schema di calcolo per la definizione del fattore di diluizione da applicare nella preparazione delle soluzioni da analizzare**

Campione	V <sub>in.</sub> [mL]	metallo [-]	m [mg]	C <sub>in.</sub> [ppm]	1 <sup>a</sup> diluizione			2 <sup>a</sup> diluizione		
					F.D. [-]	V <sub>fin.</sub> [mL]	C <sub>fin.</sub> [ppm]	F.D. [-]	V <sub>fin.</sub> [mL]	C <sub>fin.</sub> [ppm]
<b>3B1</b>	13	Co	61.86	4767	8	100	619	125	25	5
		Li	23.41	1804			234			2
		Mn	57.47	4429			575			5
		Ni	61.67	4752			617			5
<b>3B2</b>	14	Co	41.83	2947	7	100	418	125	25	3
		Li	24.52	1728			245			2
		Mn	38.96	2745			390			3
		Ni	124.76	8792			1248			10

A partire dalle quantità di ossidi metallici pesati per la realizzazione dei sei bulk (cfr. Tabella 13) sono state calcolate le masse di metallo elementare in essi contenute, note le masse di metallo è stato possibile calcolare le concentrazioni finali in seguito alla prima diluizione nei matracci da 100 cc e la concentrazione finale a valle della seconda diluizione nei matracci scelti ad hoc. Come deducibile dal confronto tra i valori di concentrazione C<sub>fin.</sub> riportati nella Tabella 15 Schema di calcolo per la definizione del fattore di diluizione da applicare nella preparazione delle soluzioni da analizzare

, ed i range di rilevabilità ottimali riportati nella Tabella 12 è possibile affermare che i due cicli di diluizione scelti permettono di ottimizzare il processo di misura sottoponendo ad analisi campioni caratterizzati da una concentrazione rientrante nei range di rilevabilità ottimizzati.

Infine, a valle delle operazioni di filtrazione e di acidificazione con acido nitrico svolte nell'ambito della seconda diluizione, i campioni sono stati analizzati con tecnologia MP-AES impiegando le lunghezze d'onda definite nella fase di calibrazione (par. 2.2.5.1) e di scelta delle lunghezze d'onda ottimali ottenendo un errore percentuale < 5%.



Inoltre, al fine di verificare l'attendibilità del metodo di caratterizzazione, i risultati ottenuti attraverso le analisi strumentali sono stati confrontati con quanto atteso in funzione di come sono stati preparati i sei bulk di polvere catodica.

A titolo di esempio nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** si riportano gli esiti del confronto, espresso in percentuale (R%), tra la quantità di metallo presente nel bulk realizzato inizialmente rispetto alla quantità di metallo misurata con il metodo di caratterizzazione sviluppato:

**Tabella 16** indici di efficacia del metodo di caratterizzazione

Me. elemento	R%
	[%]
<b>Li</b>	92
<b>Mn</b>	94
<b>Co</b>	95
<b>Ni</b>	93

Le elevate percentuali di presenza dei metalli pesati in sede di preparazione dei bulk nei campioni analizzati con spettroscopia ad emissione a valle dell'intero percorso di preparativa e diluizione confermano l'efficacia del metodo di caratterizzazione sviluppato.

## Catodi LFP

Per quanto riguarda il materiale catodico LFP, il contenuto di litio, ferro, fosforo, alluminio e manganese è stato determinato mediante digestione acida, impiegando diversi solventi e differenti condizioni operative. Una prima prova è stata eseguita utilizzando le condizioni ottimali individuate per i catodi NMC; sono inoltre state eseguite altre 4 prove al fine di ottimizzare il processo di digestione. Le condizioni operative ed i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 17:

**Tabella 17 Contenuto di litio, ferro, fosforo, alluminio e manganese nella polvere catodica LFP**

	Condizioni operative	P	Fe	Li	Mn	Al
		%	%	%	%	%
<b>PROVA 1</b>	Acqua regia, rapporto L/S = 46 mL/g, T = 75 °C, t = 1 h	18.7	30.5	4.4	0.02	0.01
<b>PROVA 2</b>	Acqua regia, rapporto L/S = 100 mL/g, T = 75 °C, t = 2 h	19.8	32.4	4.6	0.02	0.04
<b>PROVA 3</b>	Acqua regia, rapporto L/S = 600 mL/g, T = 25 °C, t = 15 h	16.7	34.3	4.6	0.03	0.04
<b>PROVA 1 bis</b>	Acqua regia, rapporto L/S = 46 mL/g, T = 25 °C, t = 15 h	19.8	31.9	4.4	0.03	0.01
<b>PROVA 5</b>	Attacco solfonitrico (ripreso con HCl), T = 340 °C, t = 30 min	16.1	32.4	4.44	0.02	0.02
<b>PROVA 6</b>	Attacco solfonitrico (ripreso con HNO <sub>3</sub> ), T = 340 °C, t = 30 min	17.8	29.6	4.3	0.05	0.03

Al termine delle PROVE 1 e 2 si registra la presenza di una piccola porzione di residuo solido; entrambe le digestioni sono state dunque fatte proseguire *overnight* a temperatura ambiente (nel caso della prova 2 è stato inoltre incrementato il rapporto L/S fino a 200 mL/g). Si è dunque proceduto mediante filtrazione sottovuoto al fine di separare la fase liquida da eventuale residuo solido. La fase liquida è stata portata a volume con acqua distillata (V finale = 100 mL) e dunque analizzata mediante MP-AES, previa filtrazione per mezzo di siringhe e membrane filtranti Millipore® con dimensione media pori di 0.22 µm come da protocollo analitico; il residuo solido è stato essiccato in stufa a T = 110 °C per 1 h. La PROVA 1 è stata inoltre ripetuta utilizzando un quantitativo di polvere significativo (c.a. 1 g); il residuo è stato dunque essiccato in stufa a T = 110 °C per 1 h (PROVA 1 bis).

L'attacco solfonitrico (PROVA 4 e 5) non ha prodotto residuo solido; la fase liquida è stata direttamente analizzata mediante MP-AES, previa filtrazione con filtro da 0.22 µm come da protocollo analitico.

La polvere catodica LFP iniziale ed il residuo proveniente dalle 4 prove di digestione con acqua regia sono stati analizzati mediante TOC-VCPN (Shimadzu, SSM-5000A) al fine di determinare il contenuto di carbonio. I risultati sono riportati in Tabella 18 ed in Tabella 19:

**Tabella 18 Contenuto di grafite nella polvere catodica LFP e nel residuo della digestione con acqua regia**

	Peso polvere catodica LFP	% grafite
<b>Campione iniziale</b>	[mg]	[%]
	103.9	2.4
	123.3	2.7
	209.2	2.8

**Tabella 19 Contenuto di grafite nel residuo della digestione con acqua regia**

	<b>Peso residuo solido</b>	<b>% grafite</b>
	[mg]	[%]
<b>Residui solidi</b>	26.8	2.7
	12.7	2.9
	8.4	3.2
	54.5	3.0

In conclusione, si può affermare che le condizioni di lisciviazione con acqua regia ed analisi del residuo solido mediante TOC o, in alternativa, l'attacco solfonitrico insieme all'analisi della polvere catodica iniziale mediante TOC permettono in entrambi i casi di determinare la composizione della polvere oggetto di studio, che risulta essere quella riportata in Tabella 20:

**Tabella 20 Caratterizzazione della polvere catodica LFP**

<b>Elemento</b>	<b>% peso</b>
<b>P</b>	18.2
<b>Fe</b>	31.9
<b>Li</b>	4.5
<b>Mn</b>	0.03
<b>Al</b>	0.03
<b>C</b>	2.8

### 3 Conclusioni

In riferimento all'intero percorso sperimentale previsto dalla linea di attività LA2 10-12, il risultato portato a termine nella linea LA2.10, ovvero lo sviluppo di una metodica analitica efficace in grado di caratterizzare chimicamente i materiali catodici NMC e LFP destinati al trattamento idrometallurgico, rappresenta un'attività indispensabile sia nella fase di caratterizzazione dei materiali catodici che nella definizione delle performance di recupero dei processi che verranno testati successivamente.

Il punto di forza di tale metodo di caratterizzazione risiede nell'esportabilità della metodica sviluppata al più ampio settore delle celle LIB.

Ogni fase del percorso di caratterizzazione proposto è stato infatti progettato tenendo conto non solo del singolo caso delle polveri catodiche NMC e LFP, ma della sua applicabilità all'intera categoria dei catodi realizzati per batterie al litio.

Lo studio sulla presenza del contenuto d'acqua, la verifica degli effetti delle diverse speciazioni chimiche sul processo di solubilizzazione, come anche la scelta di impiegare bulk composti da materiale solido incoerente, condizione fisica tipicamente riscontrabile in RAEE pretrattati meccanicamente con processi di comminazione, hanno contribuito allo sviluppo di un approccio metodologico riproducibile ed esportabile anche in altri contesti applicativi.

Il metodo di analisi messo a punto si è rivelato efficace per la tipologia di matrice oggetto di studio.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Consiglio-dei-Ministri-della-Repubblica-Italiana, «Piano nazionale di ripresa e resilienza, approvazione con Decisione di esecuzione del Consiglio dell'UE del 13/07/2021,» <https://www.camera.it/temiap/2021/07/13/OCD177-5010.pdf>.
- [2] United-Nations-International-Energy-Agency-IEA, «The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions-World Energy Outlook Special Report,» <https://iea.blob.core.windows.net/assets/24d5dfbb-a77a-4647-abcc-667867207f74/TheRoleofCriticalMineralsinCleanEnergyTransitions.pdf>, 2021.
- [3] «XXI Conferenza delle Parti dell'UNFCCC - accordo del 12/12/2015,» <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- [4] United-Nations-International-Energy-Agency-IEA, «Net Zero by 2050 a roadmap for the Global Energy Sector,» 2021.
- [5] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee e G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and future,» *Materials Today*, vol. 18, n. 5, 2015.
- [6] H. A. Muller, «High capacity rock salt type Li<sub>2</sub>MnO<sub>3-δ</sub> thin film battery,» *RSC Advances*, n. 7, p. 3636–3645, 2020.
- [7] US-Department-of-Energy, «EverBatt: A Closed-loop Battery Recycling Cost and Environmental Impacts,» <https://publications.anl.gov/anlpubs/2019/07/153050.pdf>, 2019.
- [8] T. L. Varlet, O. Schmidt, A. Gambhir, S. Few e L. Staffell, «Comparative life cycle assessment of lithium-ion battery chemistries for residential storage,» *Journal of Energy Storage*, n. 28, 2020.
- [9] C. Pillot-Avicenne Energy, «The rechargeable battery market and main trends 2020-2030,» 2021.
- [10] M. Puzone, F. Forte e R. Rebuzzi, «Studio sul fine vita delle batterie al litio,» 2019.
- [11] H. Ali, H. Khan e M. Pecht, «Circular economy of Li Batteries: Technologies and trends,» *Journal of Energy Storage*, n. 40, 2021.
- [12] «Global Supply Chains of EV,» IEA-International Energy Agency, 2022.
- [13] McKinsey & Company, «Power spike: How battery makers can respond to surging demand from EVs,» 2022.
- [14] U. S. Geological-Survey, «Mineral Commodity Summaries 2021,» <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2021>.
- [15] B. Sovacool, H. Andrew, M. Martiskainen, A. Brock e B. Turnheim, «The decarbonisation divide: Contextualizing landscapes of low-carbon exploitation and toxicity in Africa,» *Global Environmental Change*, n. 60, 2020.
- [16] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho e G. Pasaoglu, «The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n. 89, 2018.
- [17] <https://www.statista.com/statistics/655948/composition-share-of-cobalt-in-lithium-ion-battery-cathodes/>, 2021. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/655948/composition-share-of-cobalt-in-lithium-ion-battery-cathodes/>.
- [18] «msesupplies.com,» 2021. [Online]. Available: <https://www.msesupplies.com/>.
- [19] Y. Xiao, K. Turcheniuk, A. Narla, A.-Y. Song, X. Ren, A. Magasinski, A. Jain, S. Huang, H. Lee e G. Yushin, «Electrolyte melt infiltration for scalable manufacturing of inorganic all-solid-state lithium-ion batteries,» *Nature Materials*, vol. 20, pp. 984-990, 2021.
- [20] J. Zhu e G. Chen, «Single-crystal based studies for correlating the properties and high-voltage performance of Li[NixMnyCo1-x-y]O<sub>2</sub> cathodes,» *Journal of Materials Chemistry A*, n. 7, pp. 5463-5474, 2019.

- [21] «electrek.co,» 2019. [Online]. Available: <https://electrek.co/2019/09/07/tesla-battery-cell-last-1-million-miles-robot-taxis/>.
- [22] Agilent®, 4210/4200 MP-AES Typical Performance Data, 2010.
- [23] «sigmaaldrich.com,» [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it>.
- [24] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak e K. Amine, «High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries,» *Nature Materials*, 2009.