



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi dello spinello drogato LNMO tramite ball milling e sua caratterizzazione morfologica e strutturale

S. Panero, M.A. Navarra, M. Branchi, A. Tsurumaki, R. Poiana, A. Rigano



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Centro di Ricerca HYDRO-ECO

SINTESI PER DELLO SPINELLO DROGATO LNMO TRAMITE BALL MILLING E SUA CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE

S. Panero, M.A. Navarra, M. Branchi, A. Tsurumaki, R. Poiana (Centro di Ricerca HYDRO-ECO, Sapienza Università di Roma)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Preparazione e caratterizzazione di materiali elettrochimici ad alta tensione e di adatte soluzioni elettrolitiche"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Paola Gislon

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma, Hydro-ECO: Prof.ssa Stefania Panero

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 IL MATERIALE CATODICO $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	5
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DELLE FASI $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ E $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$	7
2.3 TEST ELETTROCHIMICI CONDOTTI SUGLI ELETTRODI A BASE DI LNMO E LNFMO	10
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14

Sommario

Si riportano i risultati delle attività relative alla preparazione per via meccanochimica dei materiali catodici $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in grado di trovare applicazione in batterie litio-ione ad alta tensione di lavoro. L'uso di tali materiali su ampia scala richiede l'implementazione di processi di sintesi facilmente scalabili in grado di condurre alla formazione di catodi dotati di opportune caratteristiche morfologiche e strutturali. Tra differenti metodi sintetici già riportati in letteratura, in questo report descriviamo il percorso di sintesi meccanochimico seguito da step di annealing ad elevata temperatura a partire da miscele di ossidi. Diversi percorsi termici di calcinazione sono stati utilizzati al fine di ottimizzare la morfologia e la struttura cristallina dei due spinelli, poiché entrambi i fattori ne influenzano le prestazioni in dispositivi elettrochimici. Lo studio dei materiali è stato condotto in semicelle al litio ed importanti risultati sono stati raggiunti in termini di efficienza e stabilità quando sottoposti ad elevate correnti e ciclagioni prolungate.

1 Introduzione

Grazie alla loro elevata e prolungata efficienza energetica, le batterie agli ioni litio (LIBs) si presentano fra i migliori dispositivi elettrochimici per l'accumulo energetico. La tecnologia delle attuali batterie a ioni litio, sebbene è già assodata e diffusa nel mercato della elettronica di consumo (cellulari, computer, etc), richiede miglioramenti strutturali e operativi per estenderne il loro utilizzo ad applicazioni che richiedono maggiori densità di energia quali l'accumulo stazionario e l'automotive. Per raggiungere tale obiettivo sono necessari vari interventi volti non solo a diminuire il costo dei materiali costituenti la cella, ma soprattutto aumentare la vita di ciclo e la sicurezza operativa del dispositivo.

Le batterie LIBs convenzionali adottano un anodo di grafite e un catodo di ossido misto di litio e cobalto (LiCoO_2), separati da un feltro o una membrana polimerica imbevuti da una soluzione elettrolitica contenente un sale di litio disciolto in una miscela di solventi organici a base di alchil-carbonati. I dispositivi LiCoO_2/C hanno dominato il mercato fino all'arrivo degli ossidi lamellari sostituiti quali $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ e $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [1, 2] che attualmente costituiscono la classe più diffusa di materiali catodici per l'alimentazione di dispositivi elettronici e la trazione elettrica.

Il litio manganese ossido LMO a struttura spinello è stato intensamente studiato e proposto per sostituire il litio cobalto ossido come catodo per batterie ad elevata densità di energia per la sua abbondanza in natura, il basso impatto ambientale e l'elevato grado di sicurezza. D'altro canto la ricerca volta ad implementare la fase LiMnO è stata più problematica per la dissoluzione del manganese durante le ciclazioni e la concomitante decomposizione catalitica dell'elettrolita. Molte ricerche sono state necessarie per la commercializzazione di batterie $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ sebbene la loro penetrazione nel mercato rimanga limitata perché la densità di energia e l'affidabilità di celle a base di LiMn_2O_4 non sono superiori rispetto a quelle garantite da altre tecnologie.

Negli ultimi anni, la tecnologia LIB ha raggiunto un'enorme maturazione, frutto di un'ampia attività di ricerca volta a garantire prodotti di consumo affidabili, duraturi e sicuri. Contemporaneamente è aumentata la consapevolezza che la densità energetica delle LIB, basate sugli attuali materiali catodici disponibili, stia raggiungendo quasi il suo limite, rendendo necessarie ulteriori innovazioni nella progettazione dei materiali e avviando una nuova era della ricerca sulle batterie.

La linea di ricerca seguita nel presente progetto si è focalizzata nello studio dello spinello $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) come materiale catodico alternativo rispetto alla chimica convenzionale. La sua preparazione è stata effettuata per via meccanochimica partendo dagli ossidi e dai sali dei suoi elementi costitutivi, con lo scopo di applicare una procedura di sintesi a basso costo rispetto alla sintesi tipo sol-gel o per coprecipitazione. Al fine di migliorare le prestazioni elettrochimiche del materiale in celle al litio, è stato inoltre studiato il drogaggio di LNMO aggiungendo l'elemento ferro all'interno della struttura a parziale sostituzione del nichel. Come proposto da numerosi autori, il processo di doping dello spinello ad opera di cationi come Fe, Co, Cr e Ru assicura migliori prestazioni in termini di ciclabilità e stabilità ad elevati potenziali di lavoro, incrementando la stabilità termica e strutturale del materiale [3-5].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Il materiale catodico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Lo spinello di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ rappresenta uno dei materiali più promettenti per lo sviluppo di una batteria a ioni litio operante ad alti potenziali rispetto ai convenzionali materiali catodici. Il suo potenziale medio di lavoro è di circa 4.7 V ed ha una capacità teorica di 146.5 mAhg^{-1} . Lo spinello ha teoricamente il 20% in più di densità energetica rispetto al LiCoO_2 . [6]

Come riportato in letteratura, LNMO possiede due strutture cristalline entrambe a simmetria cubica, una prima struttura stechiometrica appartenente al gruppo spaziale $P4332$ e una seconda difettiva in ossigeno

riconducibile al gruppo spaziale $Fd3m$. Nella struttura $P4332$, detta anche ordinata, gli ioni Ni^{+2} e Mn^{+4} occupano rispettivamente i siti 4b e 12d mentre nella struttura $Fd3m$, detta disordinata, tali ioni occupano in maniera casuale le posizioni 16d. La fase cristallina $Fd3m$ possiede una struttura più aperta dovuta alla difettività di ossigeno e la conseguente presenza di ioni Mn^{+3} , i quali possiedono un raggio atomico maggiore del Mn^{+4} , che di conseguenza assicura alla struttura disordinata un coefficiente di diffusione del litio maggiore rispetto alla struttura ordinata [7]. Uno svantaggio causato dalla difettività in ossigeno è la dissoluzione del materiale catodico tramite un meccanismo di disproporzione del catione Mn^{+3} con la conseguente perdita di capacità nel tempo. [8]

Durante il percorso di sintesi, sono diversi i fattori che possono influenzare la formazione di una fase rispetto all'altra come la temperatura, il tempo di calcinazione, l'atmosfera etc. Per esempio, una temperatura di calcinazione elevata porterà alla perdita di ossigeno con la conseguente formazione della fase disordinata. La conversione della fase $Fd3m$ nella fase $P4332$ può essere effettuata trattando termicamente il campione ad una temperatura inferiore a $700^{\circ}C$ per un tempo prolungato. Tale procedimento porterà al riassorbimento dell'ossigeno nella struttura dello spinello riportando il campione nella fase stechiometrica. [9]

La morfologia e la dimensione delle particelle sono altre caratteristiche da tenere in considerazione in quanto influenzeranno il comportamento elettrochimico del materiale. La formazione di nanostrutture è un modo per assicurare al materiale una elevata velocità di diffusione al litio grazie alle loro dimensioni ridotte. La presenza di strutture nanometriche porteranno ad un elevato sviluppo superficiale che avrà un duplice ruolo permettendo da una parte di lavorare ad elevate correnti e dall'altro inducendo un'elevata presenza di difetti con conseguente aumento delle reazioni collaterali con l'elettrolita. Tutti questi fattori devono essere presi in considerazione in fase di sintesi per l'ottimizzazione del materiale catodico. Nella Figura 1 viene schematizzata l'influenza dei vari fattori appena enunciati sulla formazione della fase spinello e sulla morfologia delle particelle. Un'elevata temperatura di calcinazione porta alla formazione di particelle nell'ordine del micron con la conseguente riduzione dello sviluppo superficiale, ma causa anche la perdita di ossigeno e la formazione della fase disordinata. Invece una calcinazione a bassa temperatura porta alla formazione di una fase ordinata con un'alta area superficiale.

Anche l'atmosfera che si utilizza durante il processo di sintesi influenza la fase finale; l'uso infatti di un gas inerte favorisce la formazione di difetti in ossigeno mentre un'atmosfera ricca di ossigeno agirà al contrario. In linea teorica, dalla combinazione di questi fattori si possono definire 4 tipologie di campioni con caratteristiche differenti così riassunte:

- **LNMO-Nanoparticelle (fase-ordinata)**
- LNMO-Nanoparticelle (fase-disordinata)
- LNMO-Microparticelle (fase-ordinata)
- **LNMO-Microparticelle (fase-disordinata)**

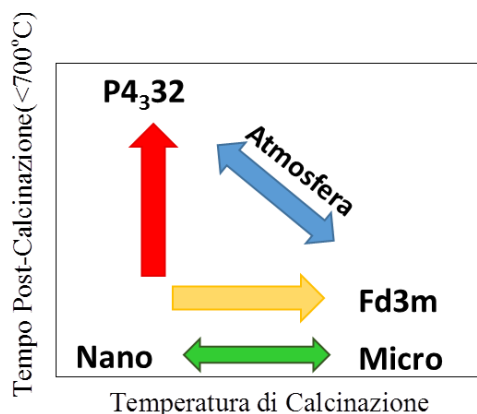


Figura 1. Influenza di diversi parametri sintetici sulla struttura dello spinello $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$

Tra questi possibili campioni, si è deciso di focalizzare lo studio sintetizzando la prima e la quarta tipologia di materiale con l'intento di valutare il comportamento di tali spinelli come catodi in semicelle al litio sottoposte a ciclagioni prolungate ad elevati regimi di corrente. Nella prima tipologia di materiale il cammino di diffusione ridotto garantisce una buona conducibilità elettronica mentre la stabilità elettrochimica è assicurata dalla fase ordinata; nella quarta tipologia la fase disordinata garantisce una elevata velocità di diffusione del litio mentre l'aumento di dimensione delle particelle mitiga le reazioni collaterali con l'elettrolita.

2.2 Sintesi e caratterizzazione delle fasi $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$

In letteratura sono riportate differenti metodologie di sintesi dello spinello LNMO, che principalmente si basano su percorsi di wet-chemistry oppure di sintesi allo stato solido [10, 11]. Sebbene i metodi ad umido siano in grado di produrre a basse temperature di riscaldamento polveri di composizione omogenea e distribuzione dimensionale ristretta, tali percorsi sono piuttosto complessi e lunghi, avvalendosi inoltre di precursori costosi. La sintesi convenzionale allo stato solido è meno costosa e complessa, tuttavia le elevate temperature di annealing e la limitata mobilità degli ioni allo stato solido possono portare alla formazione di fasi impure e disomogenee. La sintesi allo stato solido trae un notevole vantaggio se preceduta da un pretrattamento dei precursori tramite ball milling che permette non solo rendere omogenea la miscela di partenza ma di aumentare la reattività dei precursori attraverso la formazione di fasi difettive.

Nel presente lavoro abbiamo scelto di utilizzare la sintesi allo stato solido preceduta da uno step di trattamento meccanico, secondo la procedura schematizzata in Figura 2. Per la sintesi sono stati impiegati gli ossidi dei corrispondenti metalli di transizione che compongono lo spinello, mentre come fonte di litio è stato utilizzato il sale di carbonato. Nello specifico sono stati utilizzati i seguenti materiali impiegati senza purificazioni preliminari (Sigma Aldrich con una purezza dichiarata maggiore del 99%):

- Li_2CO_3
- NiO
- MnO_2
- Fe_2O_3 (per effettuare il drogaggio dello spinello LNMO)

Il primo step consiste nella triturazione delle polveri in giara di acciaio tramite ball milling ad alta energia alla frequenza di 25 Hz per 5 ore, che permette di ottenere una miscela nanometrica ed omogenea dei reagenti per il successivo trattamento di calcinazione. Le quantità dei reagenti sono state calcolate in modo da rispettare il rapporto stechiometrico degli elementi nei due spinelli oggetto di studio $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$. In quest'ultimo materiale si è cercato di operare il drogaggio con il ferro con l'intento di ottenere una parziale sostituzione del catione Ni^{+2} .

Il secondo step prevede la calcinazione delle polveri attivate e la formazione degli spinelli. La sintesi allo stato solido è stata condotta in aria secondo due differenti percorsi termici. Al fine di ottenere particelle di spinello molto piccole e fase ordinata è stato seguito il percorso 1, con una prima calcinazione ad 800°C per 2h ed un successivo trattamento termico a 600°C per 20 h. Nel percorso 2 le polveri attivate sono state calcinate a 900°C per 2h, con lo scopo di ottenere particelle di maggiori dimensioni per effetto della temperatura. Tutti i successivi processi di raffreddamento sono stati condotti con una velocità controllata pari a $-10^\circ\text{C}/\text{min}$, poiché un raffreddamento troppo veloce può indurre una maggiore difettività in ossigeno. Nel presente lavoro sono stati preparati 4 campioni differenti così denominati:

- LNMO_600 campione sintetizzato con il primo percorso di sintesi
- LNMOFe_600 campione drogato sintetizzato con il primo percorso di sintesi
- LNMO_900 campione sintetizzato con il secondo percorso di sintesi
- LNMOFe_900 campione drogato sintetizzato con il secondo percorso di sintesi

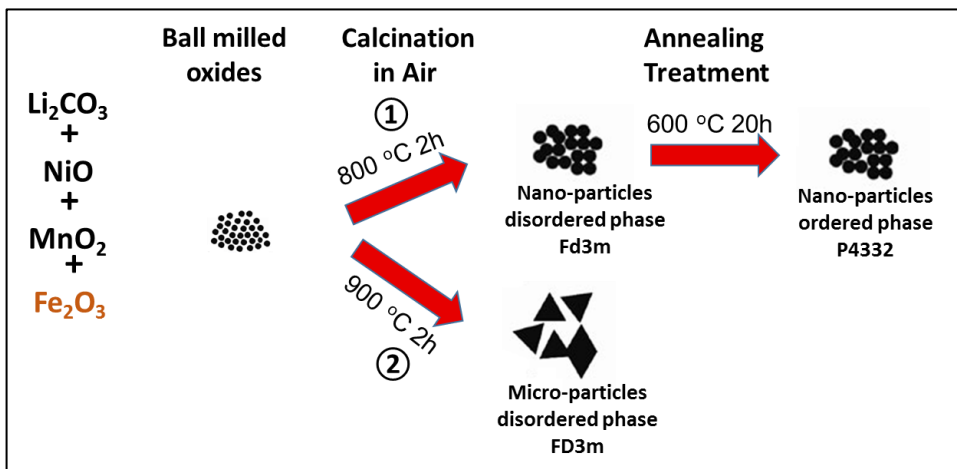


Figura 2. Schema di sintesi per l’ottenimento degli spinelli LNMO e LNFMO

L’analisi delle fasi prodotte è stata effettuata tramite misure di diffrazione ai raggi X (XRD), con l’ausilio del diffrattometro Rint-2000 Rigaku. In Figura 3 sono riportati gli spettri di diffrazione dei campioni analizzati. Sebbene trattati secondo due percorsi termici differenti, i campioni mostrano pattern di diffrazione molto simili da cui è difficile separare le fasi *P4332* e *Fd3m*. Dai pattern di diffrazione si possono tuttavia notare alcuni picchi debolmente intensi dovuti alla sovrastruttura della fase *P4332* ($2\theta = 15.3^\circ, 39.7^\circ, 45.7^\circ, 57.5^\circ, 65.68^\circ$). La mancata trasformazione nella fase ordinata, probabilmente legata alla lenta cinetica di diffusione allo stato solido, causa in tutti i campioni la formazione in tracce del composto $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$.

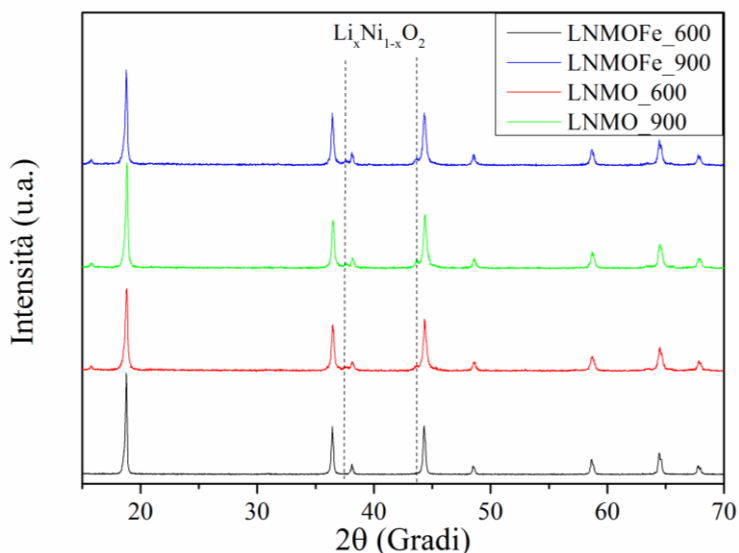


Figura 3. Diffrattogrammi delle polveri LNMO e LNFMO

Dall’analisi Rietveld, effettuata con il software Maud, è stato possibile calcolare il parametro reticolare a della cella cubica e stimare il valore medio delle dimensioni dei cristalliti, valori riportati in Tabella 1. Come possiamo notare la temperatura di calcinazione influenza entrambi i parametri aumentando sia la dimensione media dei cristalliti che la dimensione della cella cristallina a . I campioni calcinati a 900°C mostrano un valore di a maggiore rispetto a quelli trattati a 600°C , secondo quanto previsto per la fase

disordinata F3dm ($a > 8.172$). Al contrario, i campioni calcinati a 600°C mostrano valori di a più bassi compatibili con la fase ordinata P4332 [12].

La seconda osservazione che può essere fatta sui campioni LNFMO, che mostrano entrambi un aumento del parametro a da imputare alla distorsione prodotta dall'elemento drogante sul reticolo cristallino dello spinello.

CAMPIONE	Parametro di cella a (Å)	Dimensione cristalliti (nm)
LMNO_600	8.1606	75
LMNOFe_600	8.1642	80
LMNO_900	8.1776	100
LMNOFe_900	8.1791	100

Tabella 1. Analisi Rietveld delle polveri LNMO e LNFMO

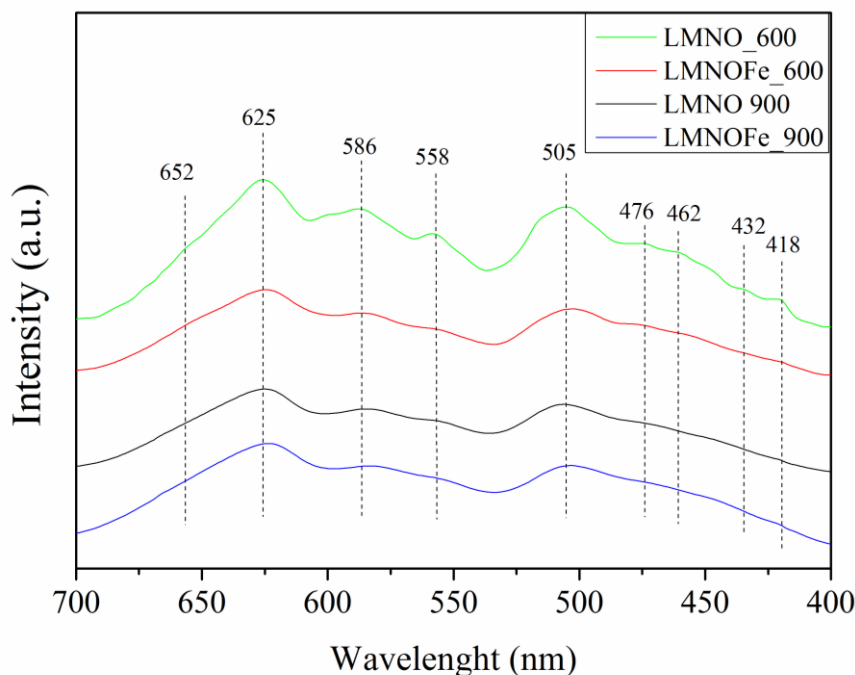


Figura 4. Analisi FT-IR delle polveri LNMO e LNFMO

Per studiare ulteriormente la natura delle fasi cristalline, è stata condotta un'analisi FT-IR sulle polveri LNMO e LNFMO. Come riportato in letteratura, il passaggio dalla fase disordinata Fd3m a quella ordinata P4332 causa la comparsa di diverse bande a circa 650, 465, 432 e 418 cm^{-1} mentre due bande rispettivamente a 590 e 555 cm^{-1} diventano più intense.[9]

Come si evince dagli spettri infrarossi (Figura 4), solo nel campione LNMO_600 sono identificabili i picchi associati alla fase ordinata dello spinello, gli altri campioni invece presentano i picchi caratteristici della fase Fd3m.

A conclusione di tutte le analisi strutturali, si può affermare che solo il campione di LNMO_600 presenta una chiara fase ordinata dello spinello mentre per la presenza del catione Fe aumenta il disordine reticolare

nel campione LNMOFe_600 a discapito della simmetria della fase ordinata. Per quanto riguarda i campioni calcinati a 900°C, le analisi strutturali indicano la formazione di una chiara fase disordinata.

Allo scopo d'indagare la morfologia dei campioni calcinati secondo i due processi sintetici, è stata condotta un'analisi al microscopio elettronico sui campioni di LNMO_600 e LNMO_900.

Le micrografie SEM, riportate in Figura 5 mostrano che entrambi i campioni sono formati da particelle ottaedriche di LNMO di natura nanometrica, aventi differenti dimensioni. Come già sottolineato nell'analisi XRD, i campioni calcinati a più alta temperatura subiscono un processo di sinterizzazione maggiore e ne risultano degli aggregati cristallini di dimensioni superiori al micron.

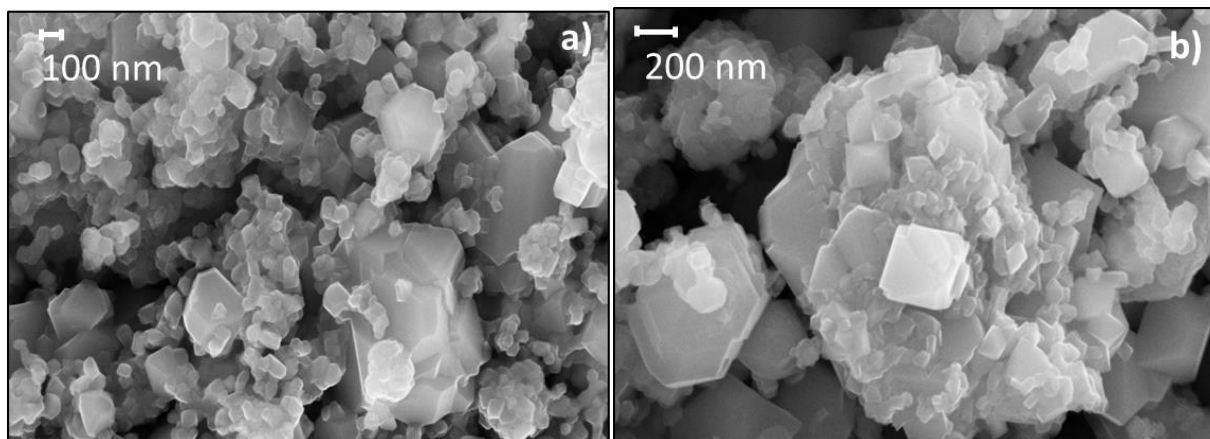


Figura 5. Micrografie SEM delle polveri: a) LNMO_600 b) LNMO_900

2.3 Test elettrochimici condotti sugli elettrodi a base di LNMO e LNFMO

Gli elettrodi a base di LNMO o LNFMO sono stati preparati addizionandoli di Carbon SuperP quale additivo carbonioso (Timcal, 10% in peso) e polivinilidene fluoruro PVdF quale additivo polimerico per assicurare la buona coesione tra le particelle (Solef 6020, 10% in peso). Le polveri sono state miscelate in un solvente (N-metil pirrolidone NMP, Aldrich) e successivamente disperse su un supporto metallico (lamina di alluminio precedentemente pulita) con la tecnica di spalmatura a singola lama. Dopo essere stato asciugato all'aria ($T=120^{\circ}\text{C}$) per 24 ore, il film elettrodico è stato tagliato in dischetti aventi una superficie di 0.785 cm^2 ed una massa attiva media di circa 3 mg/cm^2 , gli elettrodi ottenuti sono stati poi inseriti in dry-box per le successive prove elettrochimiche.

Al fine di studiare i processi redox che avvengono sugli elettrodi, sono state effettuate alcune scansioni voltammetriche in celle T a tre elettrodi. I campioni di LNMO sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro e due elettrodi di Li sono stati impiegati come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Come soluzione elettrolitica è stata impiegato l'elettrolita commerciale LP71 costituito dal sale LiPF_6 disciolto in una miscela ternaria di solventi (etilen carbonato, dimetil carbonato e dietil carbonato).

In Figura 6 sono riportate le curve voltammetriche di tutti i campioni oggetto del presente lavoro. Nei voltammogrammi si possono osservare i diversi processi faradici associati ai processi redox delle due tipologie di spinello. Nell'intervallo di potenziale fra 4.6 e 4.8 V vs Li^+/Li , sono presenti due picchi riferiti ai processi redox a carico del nickel che nella scansione anodica passa da Ni^{+2} a Ni^{+4} ; tale risposta è comune a tutti e 4 i campioni analizzati. Una differenza fra le due tipologie di spinello presente nelle scansioni voltammetriche si riscontra a potenziali più bassi (tra 3.8-4.2V vs Li^+/Li) dove nei campioni calcinati a 900°C è presente il picco di ossido-riduzione dovuto alla coppia $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ tipica della fase disordinata (Figura 6b).

Infine, nei campioni drogati con Fe vi è la comparsa di un picco reversibile a carico della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (ca. 4.9V vs Li^{+/}Li).

I test voltammetrici confermano i risultati delle analisi strutturali condotte sugli spinelli LNMO e LNFMO, che evidenziano una ridotta difettività di ossigeno nei campioni post-trattati a 600 °C, mentre al contrario la calcinazione ad alta temperatura causa la perdita di ossigeno e la comparsa di Mn^{3+} .

Al fine di valutare le performance degli elettrodi in semicelle al litio, sono state condotte alcune ciclazioni galvanostatiche al regime di corrente 1C (corrente pari a 146.5 mA g^{-1}) per 200 cicli limitando il potenziale tra 3.5 e 4.8V. I test sono stati effettuati in coin cell CR2032 MTI assemblando i catodi di LNMO con due dischi separatori Watmann imbevuti di LP71 ed un anodo di Li metallico.

In Figura 7 sono riportati i profili di potenziale dei campioni dopo essere stati ciclati per dieci cicli.

Si può osservare che tutte le celle mostrano andamenti simili nell'intervallo di potenziale studiato come già messo in evidenza nei test voltammetrici. Sono evidenti i due plateau di potenziale tra 4.75 e 4.65V dovuti all'ossidazione e riduzione del Ni rispettivamente nella scarica e nella carica della cella. In tutti i campioni, escluso quello a base di LNMO_600, è presente anche un flesso al di sotto di 4.1 V che coinvolge la coppia $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ presente nella fase spinello difettiva, che risulta molto pronunciato in particolare nei campioni calcinati ad alta temperatura.

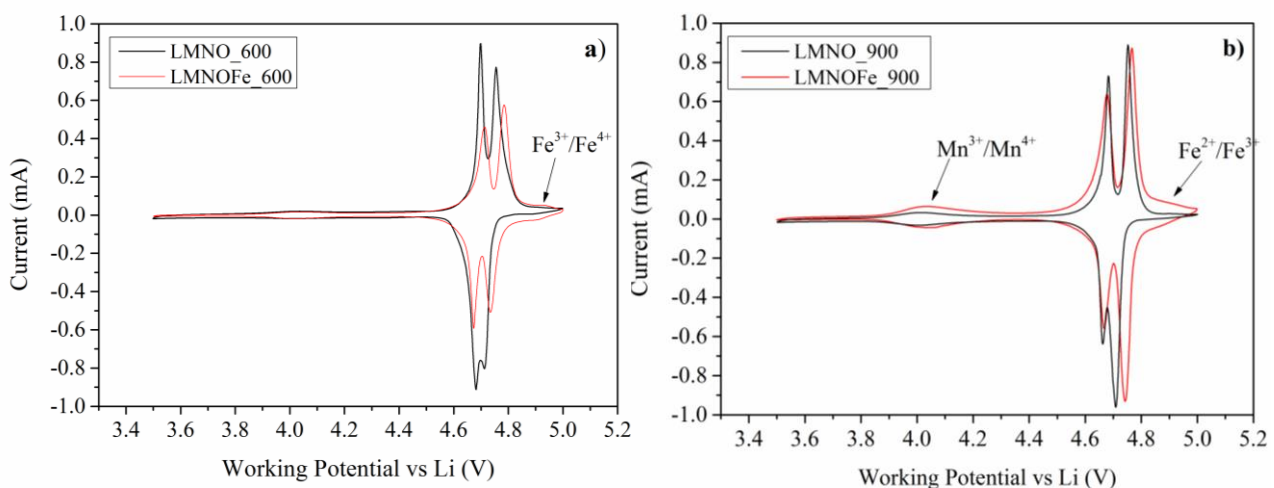


Figura 6. Voltammetrie cicliche di elettrodi composti in semicelle al litio contenenti LP71 quale elettrolita. Velocità di scansione 0.1 mV/s. a) campioni calcinati a 600 °C; b) campioni calcinati a 900 °C

Per quanto riguarda le quantità di carica erogate nel processo di scarica, possiamo notare che queste non sono influenzate dalla temperatura di calcinazione dei campioni mentre sembrano risentire maggiormente del drogaggio da parte del Fe. I catodi LNMO_600 e LNMO_900 mostrano una capacità in scarica simile dell'ordine di 105 mAh g^{-1} mentre si registra una capacità inferiore di circa 10 mAh g^{-1} nei corrispondenti campioni drogati. La presenza dell'elemento drogante influenza inoltre la cinetica dei processi redox come si evidenzia dalla maggiore sovratensione presente nelle celle a base di LNFMO. Nei test galvanostatici qui riportati si è deciso di limitare il potenziale anodico al valore di 4.8V per limitare l'effetto della decomposizione dell'elettrolita a tale potenziale ed assicurare una maggiore vita di ciclo alla cella. Ciò comporta una limitazione dei processi redox a carico del Fe, che si manifestano a valori di potenziale superiori a 4,9V (si confrontino i dati voltammetrici riportati in Figura 6). La minore capacità scambiata dagli elettrodi a base di LNFMO è da imputarsi quindi ad una mancata partecipazione del ferro ai processi redox. Nella Figura 8a e b vengono riportati i grafici delle capacità scambiate e le capacità percentuali in 200 cicli galvanostatici. Dagli andamenti della capacità (Figura 8a) possiamo notare che le celle a base dello spinello

LNMO hanno capacità superiori rispetto ai campioni LNFMO. Tutti i campioni necessitano di un processo di attivazione nei primi 10 cicli, dopo i quali tendono a raggiungere elevati livelli di efficienza coulombica che si attesta al valore di 99% (Figura 8a). Se osserviamo gli andamenti delle capacità percentuali al procedere delle ciclazioni notiamo che le celle contenenti lo spinello drogato mostrano andamenti costanti, evidenziando perdite di capacità limitate. Infatti LNMOFe_900 e LNMOFe_600 perdono il 6.5% e il 12% di capacità dopo 200 cicli, mentre LNMO_900 e LNMO_600 perdono oltre il 15% (Figura 8b).

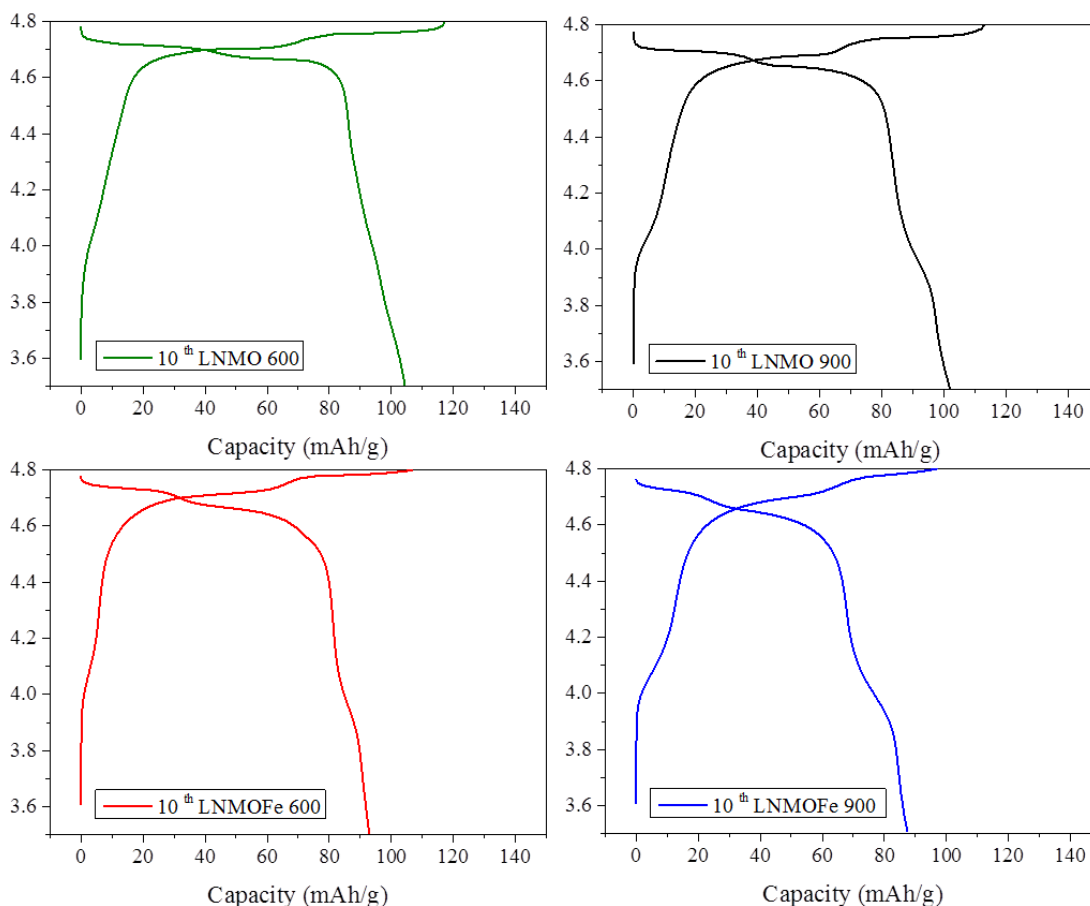


Figura 7. Profili di potenziale dei campioni LNMO e LNMOFe ciclati in semicelle al litio (decimo ciclo). Limiti di potenziale 3.5-4.8V. Regime di corrente 1C.

Come già spiegato in letteratura, questo comportamento è imputabile a diversi effetti benefici dovuti all'introduzione del Fe nella struttura dello spinello quali: la stabilizzazione della struttura cationica disordinata, il minore spessore dei film di passivazione all'interfaccia elettrodo-elettrolita e la formazione di Mn⁺³ con aumento della conducibilità elettronica di tutto il materiale[13].

La stabilità conferita dal ferro alla fase disordinata è stata verificata calcolando il contributo in termine di capacità dei processi che avvengono al di sotto di 4.1V attribuibili alla coppia Mn⁺³/Mn⁺⁴ (Tabella 2). I campioni di LNMO_600 e LNMO_900 mostrano valori decrescenti di tale capacità nel corso della ciclazione, diversamente i campioni drogati assumono una valore stabile già dopo i primi 50 cicli. Questo conferma che il drogaggio con il Fe sia in grado di stabilizzare la fase disordinata dello spinello inibendo la disproporzione del manganese e la perdita del materiale attivo.

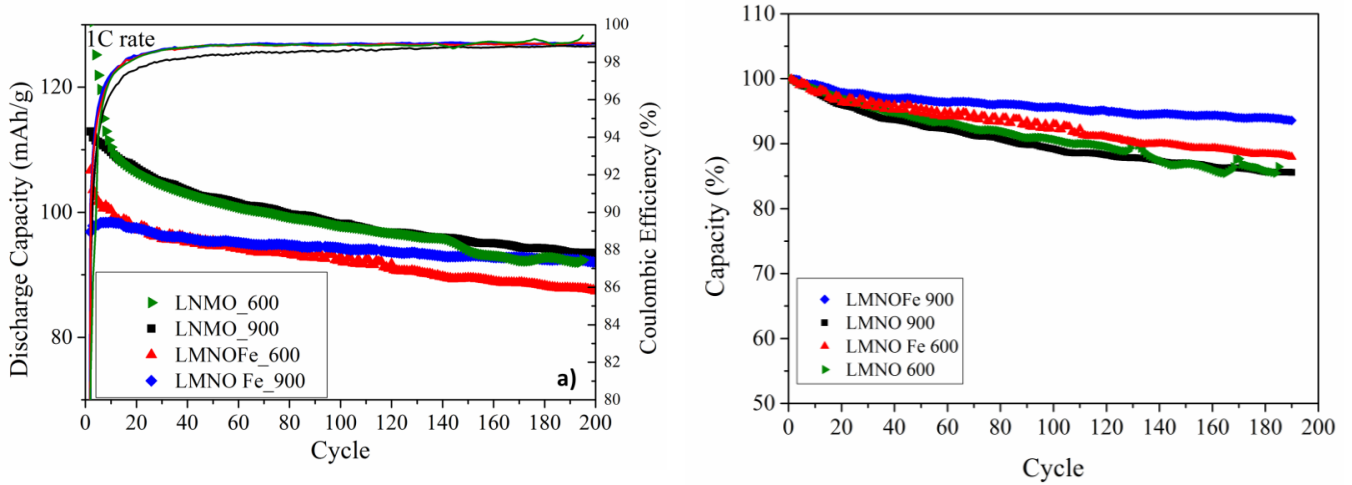


Figura 8. Ciclazioni galvanostatica ad 1C di semicelle al litio contenenti LNMO e LNFMO quali catodi. Intervallo di potenziale 3.5-4.8V: a) capacità erogata in scarica ed efficienza coulombica. b) capacità percentuale in scarica rispetto al valore raggiunto al decimo ciclo

Campioni	Percentuale di capacità scambiata in scarica a $V < 4.1 V$ vs Li ($i = 1C$)		
	50° ciclo	150° ciclo	200° ciclo
LNMO 900	13	12.5	12
LMNOFe 900	15.5	15	15
LNMO 600	10	9.5	9
LNMOFe600	11	10.5	10.5

Tabella 2. Evoluzione della capacità assegnata alla coppia Mn^{4+}/Mn^{3+} durante la ciclazione galvanostatica

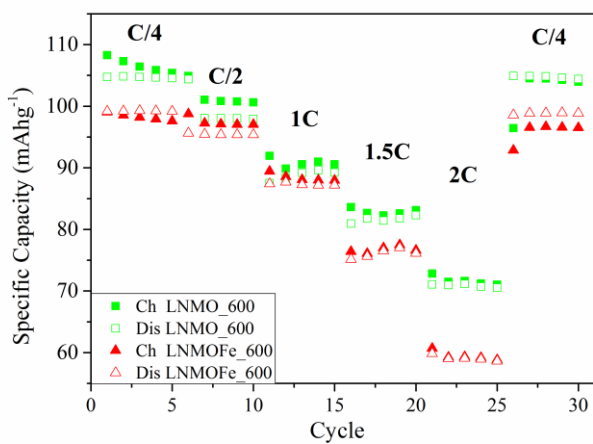
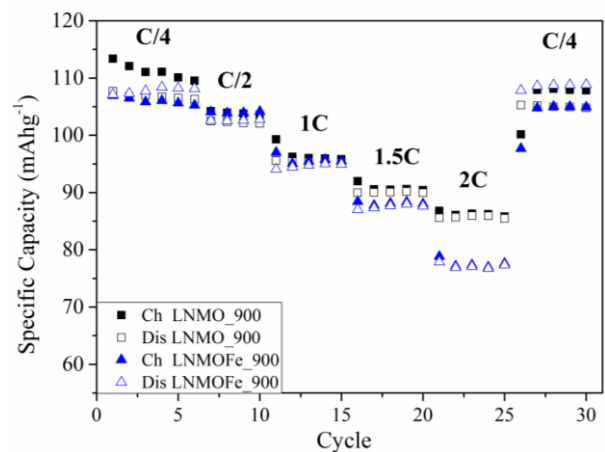


Figura 9. Capacità specifica erogata durante misure galvanostatiche effettuate a differenti regimi di corrente: catodi



calcinati a 900°C (sinistra), catodi trattati a 600°C (destra). Limiti di potenziale 3.5-5V.

Nella Figura 9 vengono riportati i test galvanostatici eseguiti tra 3.5 e 5 V vs. Li/Li⁺ a differenti regimi di corrente (rate capability test) per le 4 tipologie di elettrodi. I materiali catodici preparati a 900°C risultano lavorare meglio alle alte correnti rispetto a quelli preparati a 600°C, grazie alla loro struttura disordinata che permette una maggiore diffusione del litio. Al contrario, i campioni trattati a 600°C danno una risposta peggiore alle alte correnti indice di una minore cinetica di diffusione. Se si considerano le ciclazioni al regime di corrente 2C, i valori di capacità erogati sono nel seguente ordine: LNMO900>LNMOFe900>LNMO600>LNMOFe600.

3 Conclusioni

Lo spinello di LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ è considerato uno fra i materiali catodici più promettenti per le batterie a ioni litio ad alto potenziale, il cui sviluppo è legato alla riduzione dei loro costi di produzione e ad un maggior grado di sicurezza. La presente attività di ricerca ha inteso sviluppare e ottimizzare la sintesi dello spinello tramite il processo mecanochimico del ball-milling partendo da reagenti a basso costo e senza ricorrere all'uso di solventi. Variando diversi parametri quali la temperatura di calcinazione, il trattamento di annealing e l'aggiunta di un elemento drogante quale il ferro, sono stati ottenuti campioni differenti per morfologia e struttura cristallina. Lo studio delle loro proprietà elettrochimiche ha permesso di valutare come questi fattori influiscano sulle loro performance in semicelle al litio.

Dagli studi elettrochimici effettuati è risultato che i campioni di spinello drogati LMNOFe_900 e LMNOFe_600, sono più stabili se sottoposti a ciclazioni prolungate nel tempo rispetto ai corrispettivi campioni non drogati. Questo è dovuto all'effetto della presenza dell'elemento drogante che stabilizza il materiale e migliora l'interfaccia con l'elettrolita. I risultati delle ciclazioni galvanostatiche dimostrano che dopo 200 cicli i campioni a base di LNMOFe_900 e LNMOFe_600 perdono rispettivamente il 6.5 e il 12% di capacità erogata, contro il 15% dei rispettivi campioni non drogati.

La presenza della fase disordinata F3dm influenza enormemente la capacità di operare ad elevate densità di corrente ed i campioni LMNOFe_900 e LMNO_900 in cui questa fase è presente, mostrano capacità erogate maggiori nell'ordine di 90 e 80 mAhg⁻¹.

Come prospettive future si prevede un ulteriore sviluppo di questo materiale con l'intento di migliorare le sue caratteristiche interfacciali. A tal proposito si prevede che la presenza di film superficiali (coating) possano aumentare la stabilità all'interfaccia del catodo con l'elettrolita. Si prevede quindi che i futuri studi in questa direzione possano ulteriormente diminuire le perdite di capacità senza però precludere la buona cinetica di diffusione del Li all'interno del materiale.

4 Riferimenti bibliografici

1. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, Synthesis and Characterization of LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O₂ (R3m) for Lithium - Ion (Shuttlecock) Batteries" J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 4033-4039.
2. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, "Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries" J. Power Sources, 119 (2003) 171-174.
3. E.-S. Lee, A. Manthiram, "Influence of doping on the cation ordering and charge-discharge behavior of LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}M_xO₄ (M = Cr, Fe, Co, and Ga) spinels between 5.0 and 2.0 V" J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 3118-3126.
4. M Agostini, A Matic, S Panero, F Croce, R Gunnella, P Reale, S Brutti, "A mixed mechanochemical-ceramic solid-state synthesis as simple and cost effective route to high-performance LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinels" Electrochimica Acta, 235 (2017) 262-269.
5. N. Kiziltas-Yavuz, A. Bhaskar, D. Dixon, M. Yavuz, K. Nikolowski, L. Lu, R.-A. Eichel, H. Ehrenberg, "Improving the rate capability of high voltage lithium-ion battery cathode material LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by ruthenium doping". J. Power Sources, 267 (2014) 533-541

6. L. Zhou, D.Y. Zhao, X.W. Lou, "LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ hollow structures as high-performance cathodes for lithium ion batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 239–241.
7. J. Xiao, X. L. Chen, P. V. Sushko, M. L. Sushko, L. Kovarik, J. J. Feng, Z.Q. Deng, J. M. Zheng, G. L. Graff, Z. M. Nie, "High-performance LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel controlled by Mn³⁺ concentration and site disorder", *Adv. Mater.* 24 (2012) 2109–2116.
8. F. Y. Cheng, H.B. Wang, Z. Q. Zhu, Y. Wang, T. R. Zhang, Z. L. Tao, J. Chen, "Porous LiMn₂O₄ nanorods with durable high-rate capability for rechargeable Li-ion batteries", *Energy Environ. Sci.*, 4(2011) 3668–3675
9. H. Fang, Z. Wang, B. Zhang, X. Li, G. Li "High performance LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials synthesized by a combinational annealing method" *Electrochem. Comm.*, 9 (2007) 1077-1082.
10. Yukai Fan, Jianming Wang, Xuebo Ye, Jianqing Zhang "Physical properties and electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material prepared by a coprecipitation method", *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 19– 23.
11. Markus Bçrner, Philip Niehoff, Britta Vortmann, Sascha Nowak, Martin Winter, Falko M. Schappacher "Comparison of Different Synthesis Methods for LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ —Influence on Battery Cycling Performance, Degradation, and Aging", *EnergyTechnol.* 4 (2016) 1631–1640
12. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, "Synthesis and Electrochemistry of LiNi_xMn_{2-x}O₄", *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 205-213.
13. J. Liu, A. Manthiram, "Understanding the Improved Electrochemical Performances of Fe-Substituted 5 V Spinel Cathode LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄", *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009), 15073–15079