



Ricerca di Sistema elettrico

# Sintesi per via mecanochimica dello spinello $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) e studio delle sue proprietà strutturali ed elettrochimiche

M. Branchi, R. Poiana, M.A. Navarra

Sintesi per via meccanochimica dello spinello  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) e studio delle sue proprietà strutturali ed elettrochimiche

M. Branchi, R. Poiana, M.A. Navarra

Cento di Ricerca HYDRO-ECO, Dipartimento di Chimica  
Sapienza Università di Roma (UNIROMA1)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico"

Linea di attività: LA40 - Sintesi per via meccanochimica dello spinello  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ), e studio delle sue proprietà strutturali ed elettrochimiche 1

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali catodici ed elettrolitici ad alta tensione di lavoro"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Paoletti

Responsabile scientifico UNIROMA1: Maria Assunta Navarra

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI DEI MATERIALI DROGATI.....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	7
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16
5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI.....	17

## Sommario

Nel corso di questo primo anno di progetto, lo studio si è incentrato sul materiale catodico  $\text{LiMn}_{1.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}$ ). È stato scelto un opportuno metodo sintetico, variando la composizione del materiale a seguito del drogaggio. Al fine di investigare l'effetto dei droganti e selezionare il materiale dalle caratteristiche più idonee per applicazioni in celle elettrochimiche, i campioni ottenuti sono stati caratterizzati con varie tecniche chimico-fisiche, per poi procedere ai test di carica e scarica in prototipi di batterie al litio. In particolare, sono state effettuate analisi strutturali (diffrazione dei raggi-x, XRD), morfologiche (microscopia elettronica a scansione) e a livello molecolare (spettroscopia all'infrarosso, IR).

A conclusione del primo anno, si considerano raggiunti due obiettivi: i) l'ottimizzazione della sintesi allo stato solido per via mecanochimica, ii) l'ottimizzazione della stechiometria del materiale, studiando l'effetto dei droganti Fe e Cr sulla stabilità strutturale ed elettrochimica del materiale stesso. Il primo obiettivo ha permesso di implementare una strategia sintetica a basso costo e di facile scale-up, mentre, attraverso il secondo obiettivo, sono stati ridotti i fenomeni parassiti che causano perdite di performance durante l'utilizzo della batteria.

## 1 Introduzione

La tecnologia delle batterie litio-ione, che domina già da anni il mercato dell'elettronica di consumo, si rivolge ora al settore della trazione elettrica e all'integrazione in sistemi di produzione energetica da fonti rinnovabili. In entrambi i casi, sono richieste maggiore densità energetica ( $\geq 350 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) e stabilità dei materiali attivi<sup>[1]</sup>.

In questo contesto risulta fondamentale la ricerca di nuovi materiali elettro-positivi. I catodi più diffusi, infatti, hanno ad oggi caratteristiche limitanti in termini di capacità e costo dei materiali precursori.

I materiali a struttura spinello, del tipo  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO), sono considerati come la prossima generazione di catodi in grado di rimpiazzare la convenzionale chimica delle cobaltiti<sup>[2]</sup>. Anzitutto, essi limitano l'uso del cobalto, materia prima critica e altamente inquinante. In secondo luogo, tali materiali, ivi incluse le stechiometrie  $\text{LiMn}_{1.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) oggetto di questo lavoro, hanno un potenziale medio di circa 4.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  che, insieme ad una capacità teorica di circa  $150 \text{ mAhg}^{-1}$ , garantisce un incremento della densità energetica rispetto agli attuali  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) presenti nei dispositivi in commercio<sup>[3-5]</sup>.

A seconda del processo sintetico impiegato, LNMO può avere due differenti strutture cristalline, entrambe a simmetria cubica. Una prima fase, detta ordinata, corrisponde alla  $P4332$  secondo la teoria dei gruppi e ha una formula stechiometrica priva di difettività in ossigeno  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Una seconda fase invece, più disordinata, prevede il riarrangiamento cationico del Ni e Mn nei siti  $16d$  e viene detta  $Fd3m$ ; la sua stechiometria si caratterizza per la difettività in ossigeno  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$ . Questa seconda fase, oltre ad avere una struttura più aperta con una maggiore capacità di diffusione del litio, presenta una frazione di  $\text{Mn}^{3+}$  che assicura una maggiore conducibilità elettronica al materiale<sup>[6]</sup>. C'è però uno svantaggio nell'adottare questo tipo di struttura, ovvero la minore stabilità dovuta alla disproporzione (equazione 1) del manganese ed alla conseguente dissoluzione del  $\text{Mn}^{+2}$  nel mezzo elettrolitico.



Al fine di limitare questo meccanismo, varie strategie sono state adottate finora, come il drogaggio del materiale con gli elementi cationici  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , o anionici  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{F}^-$  <sup>[7][8]</sup>. Altre strategie considerano invece promettente la ricopertura del materiale catodico con materiali come  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  o ossidi metallici<sup>[9]</sup>.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sintesi dei materiali drogati

Nel seguente lavoro è stata seguita una strategia di co-doping cationico, impiegando Fe e Cr come elementi droganti in grado di stabilizzare la struttura *Fd3m* e limitare i fenomeni parassiti all'interfaccia.

Al fine di ottimizzare la composizione stechiometrica del catodo, sono state realizzate varie concentrazioni di drogaggio tramite il processo sintetico meccano-chimico del *ball-milling*. Il processo sintetico impiegato è riportato in maniera schematica in Figura 1.

Allo scopo di semplificare il più possibile la sintesi, sono stati impiegati reagenti a basso costo quali sali e ossidi contenenti gli elementi costituenti il materiale catodico. Per quanto riguarda il  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , è stato impiegato un quantitativo di polvere in eccesso del 5% in peso, per compensare le eventuali perdite di litio durante la calcinazione ad alta temperatura. Il processo di *ball-milling* è stato effettuato impiegando una giara e delle biglie di acciaio di 10mm con un peso di circa 4 grammi.

Le sintesi sono state effettuate impiegando 1 grammo di polveri precursori e rispettando un rapporto polveri:biglie pari a 1:20 in peso. Questo rapporto è stato ottimizzato a seguito di varie sintesi, che hanno permesso la contemporanea macinazione e attivazione delle polveri.

La macinazione è stata condotta per 5 ore con una frequenza di oscillazione a 25 Hz. Dopo ogni ora, lo strumento è stato messo in standby per circa 15 minuti per evitare un eccessivo surriscaldamento.

A seguito di questo *step* iniziale, le polveri sono state calcinate in aria per 2h alla temperatura di 900°C. La temperatura impostata, così come la velocità di raffreddamento (10 °C/min), sono state opportunamente scelte al fine di evitare la produzione della fase ordinata dello spinello *P4332*. Una temperatura inferiore sarebbe stata in grado di produrre delle polveri meno sinterizzate, ma è noto che una calcinazione condotta a temperature inferiori a 700°C, così come una bassa velocità di raffreddamento, indurrebbero la formazione della fase ordinata<sup>[10]</sup>.

Le condizioni di calcinazione impiegate, sono state quindi impostate per realizzare delle polveri sub-micrometriche che non presentassero la fase ordinata dello spinello.

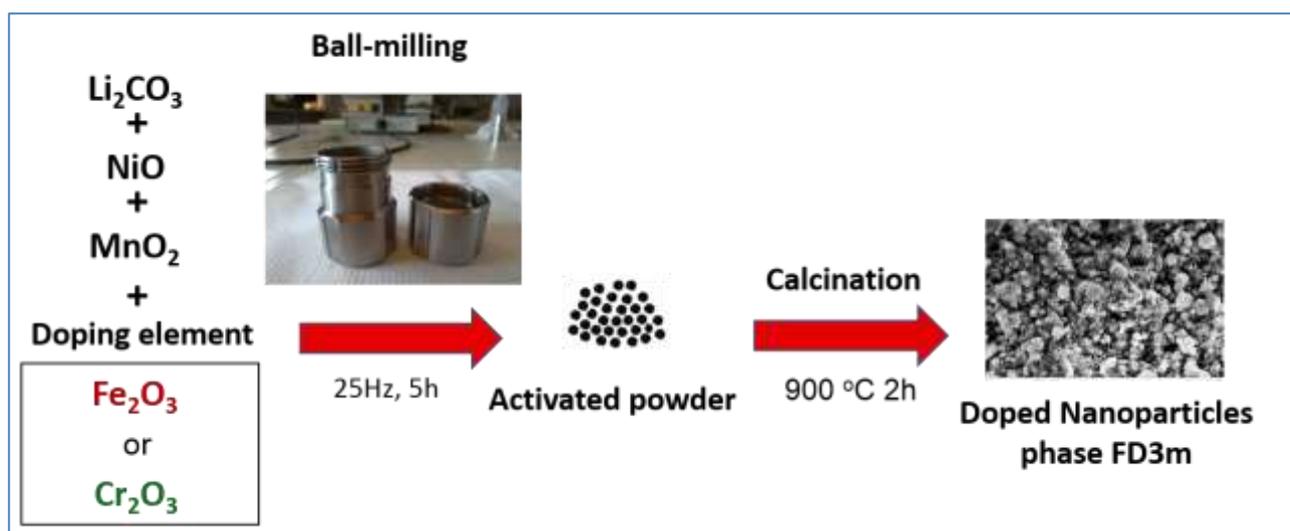


Figura 1. Schema di sintesi.

Vengono qui considerati 6 campioni a differente composizione, come riportato in Tabella 1.

Per il drogaggio a base di solo ferro, sono stati preparati 3 campioni (LFMO, LNFO e LFO) a differenti drogaggi su Ni e Mn. Per quanto riguarda il drogaggio con solo Cr, è stata preparata un'unica composizione sostituzionale sul Ni e Mn (LCO). Infine, è stato realizzato un drogaggio misto Fe-Cr (LFCO) per studiare l'eventuale effetto sinergico dei due elementi droganti.

**Tabella 1. Campioni sintetizzati e relativi acronimi**

CAMPIONE	ACRONIMO
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	LNMO
$\text{LiFe}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	LFMO
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LNFO
$\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LFO
$\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LCO
$\text{LiFe}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LFCO

## 2.2 Caratterizzazioni e discussione dei risultati

Il controllo delle fasi risultanti dalle sintesi è stato effettuato tramite diffrazione dei raggi-x sulle polveri. I relativi *pattern* diffrattometrici sono riportati in Figura 2. Diffrattogrammi dei campioni in studio: a) campioni drogati con Fe; b) campioni drogati misti Fe-Cr. Figura 2.

Tutti i campioni presentano la fase disordinata dello spinello detta *Fd3m*, questo a conferma del successo della via sintetica impiegata. Per quanto riguarda il campione di LNMO non sostituito, è presente una fase di impurezza di  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  segregata (sopraindicata con l'asterisco). Come riportato in letteratura, tracce di questa impurezza risultano essere sempre presenti in materiali derivanti da sintesi mecano-chimiche<sup>[11]</sup>.

Negli altri spinelli drogati, nei limiti di rilevabilità della tecnica, non risulta essere presente alcun tipo di impurezza. Il drogaggio risulta quindi limitare la segregazione di altre fasi, stabilizzando il contenuto di Ni nella fase *Fd3m*.

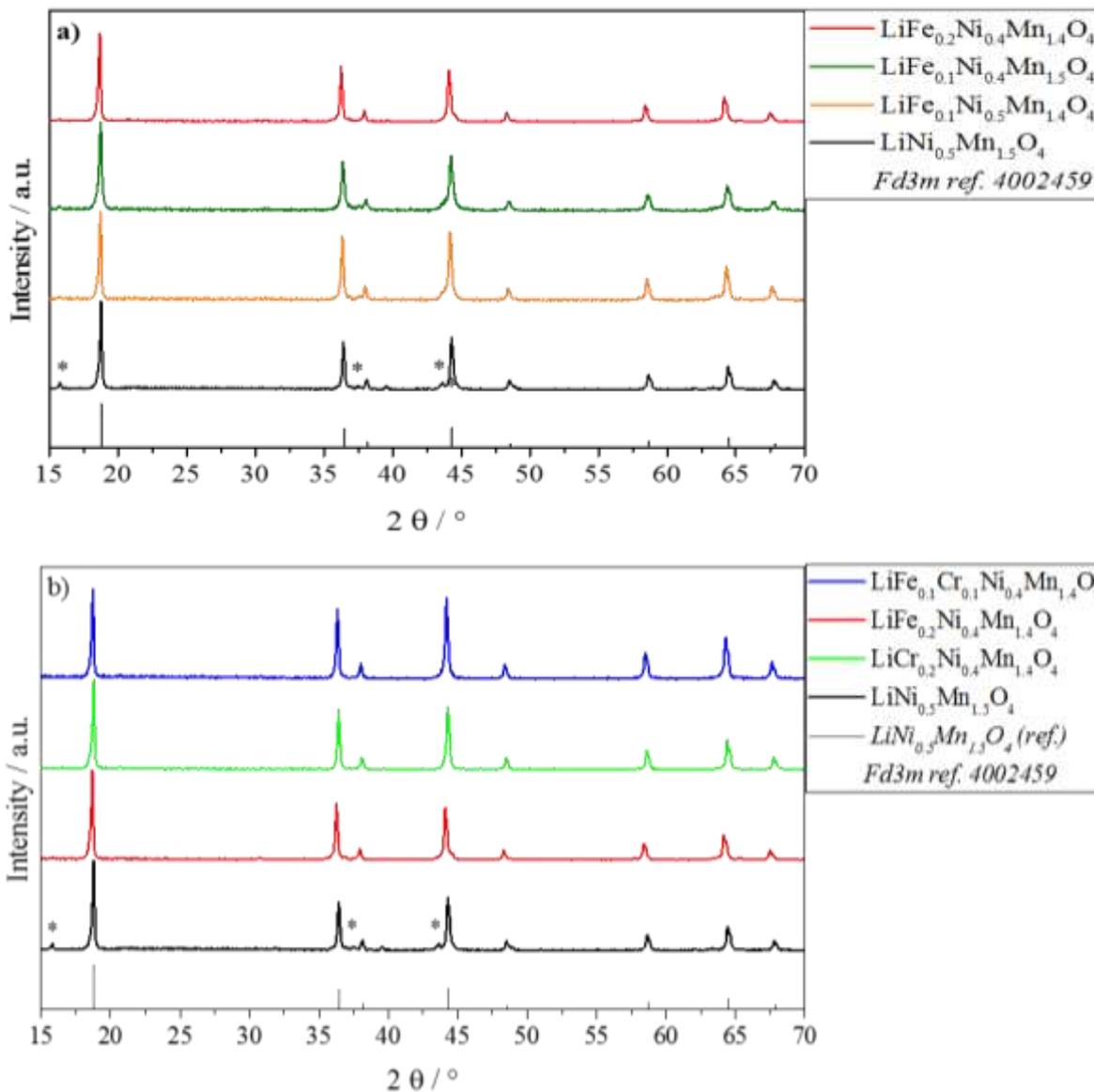


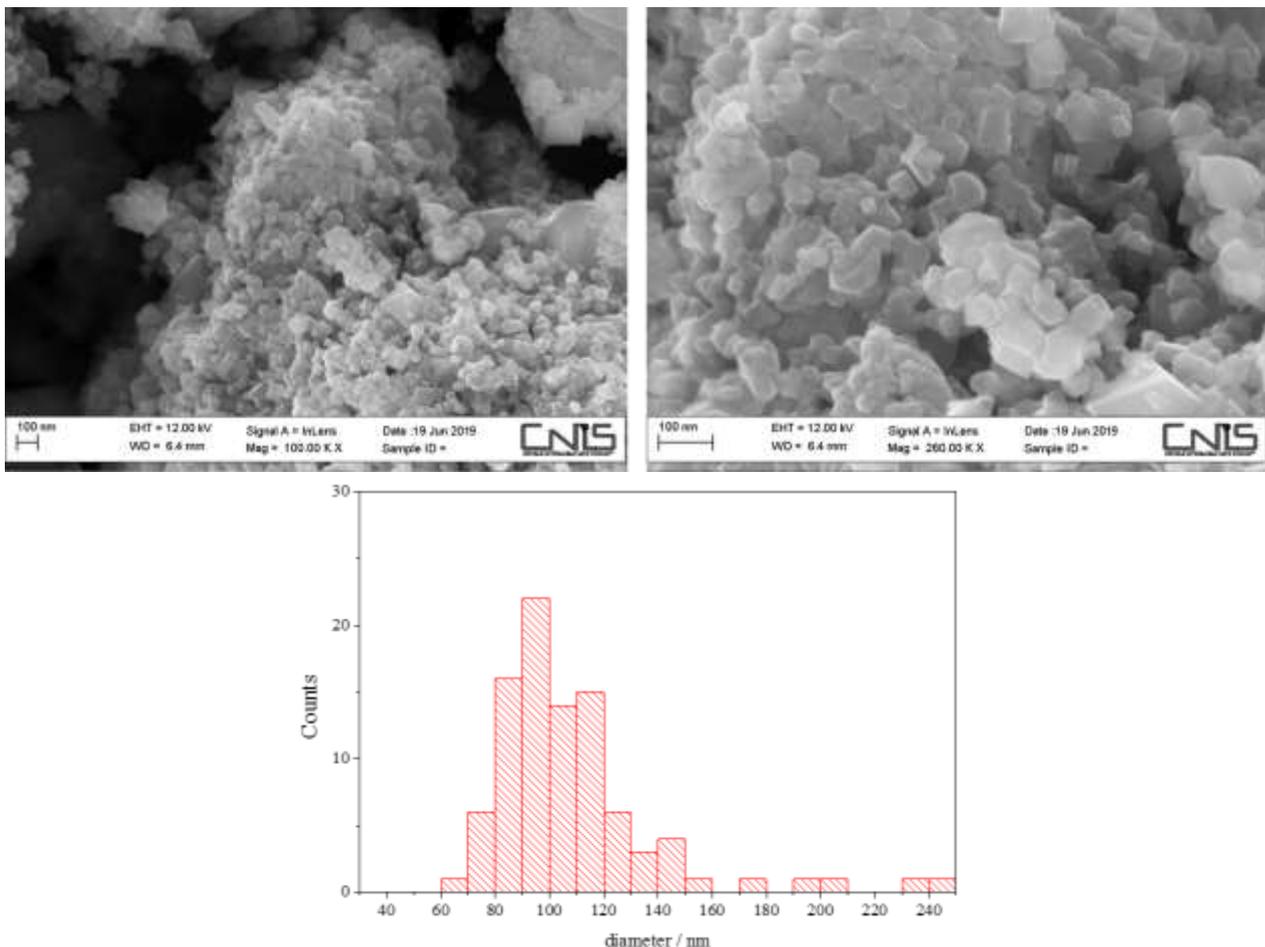
Figura 2. Diffrattogrammi dei campioni in studio: a) campioni drogati con Fe; b) campioni drogati misti Fe-Cr.

Generalmente il drogaggio di una struttura cristallina causa la distorsione della cella cristallina, quindi sono stati calcolati i parametri strutturali attraverso un’analisi Rietveld (Tabella 2). Si può notare, che a seguito del drogaggio, aumenta il parametro *a* dei campioni per effetto della distorsione del reticolo cristallino. I campioni che sembrano risentire maggiormente di questo effetto, sono i campioni drogati con Fe. Questi dati confermano l’effettivo drogaggio dello spinello e che entrambi gli elementi droganti sono stati inseriti all’interno del reticolo cristallino dello spinello.

Tabella 2. Analisi Rietveld dei parametri reticolari realizzata con software MAUD.

Campione	LNMO	LFCO	LCO	LFO	LNFO	LFMO
Cell Parameter <i>a</i> / Å	8.171	8.19	8.174	8.19	8.189	8.179
Cristallite size / nm	113.5	116.9	109.5	115.9	98.1	100.0

Dimensioni sub-micrometriche, già ricavate per i cristalliti dall'analisi in Tabella 2, sono state confermate attraverso l'impiego della microscopia elettronica a scansione (SEM), che ha inoltre permesso uno studio morfologico. A titolo di esempio, vengono riportate in Figura 3 due micrografie del campione di LNMO, registrate a diversi ingrandimenti, rappresentative della morfologia delle polveri sinterizzate a 900 °C. La dimensione e la distribuzione delle particelle è stata analizzata tramite il software ImageJ. Il campione analizzato, si presenta formato da nanoparticelle con morfologia di tipo ottaedrica tipica della spinello. Le loro dimensioni si presentano in un *range* abbastanza ampio e questo è dovuto al processo di macinazione del *ball-milling*, che se da una parte risulta vantaggioso per l'impiego di reagenti a basso costo, dall'altra può favorire l'accrescimento delle particelle. Successivamente a queste caratterizzazioni, sono state condotte sulle polveri analisi di spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), per confermare l'assenza di eventuali ossidi amorfi e studiarne l'ordine a corto raggio dovuto alle vibrazioni caratteristiche dei gruppi molecolari dello spinello. A titolo di esempio, sono riportati in Figura 4 gli spettri FTIR per i campioni a più alta densità di drogaggio. Gli spettri confermano sia l'assenza di bande dovute ad ossidi indesiderati, sia l'assenza della fase ordinata P4332 caratterizzata dai picchi a 647, 432, 469, 479 nm (linee verticali tratteggiate in Figura 4)<sup>[12]</sup>. I picchi indicati con le frecce a 588 e 620  $\text{cm}^{-1}$ , sono imputabili rispettivamente alle bande dei gruppi molecolari Ni-O e Mn-O ed il loro rapporto ( $I_{588}/I_{620}$ ) è considerato come un parametro indicativo della frazione dell'ordine cationico: tanto più basso è il loro rapporto, maggiore è il disordine del campione sintetizzato<sup>[13]</sup>. In maniera qualitativa può essere osservato il carattere meno pronunciato del picco a 620  $\text{cm}^{-1}$  a seguito dei vari drogaggi, questo conferma l'aumento del disordine cationico a corto raggio, come già era stato osservato nell'analisi dei raggi x. Da questa analisi, risulta quindi che gli elementi droganti vanno a disturbare il consueto ordinamento cationico nella struttura cristallina.



**Figura 3. Micrografie SEM del campione LNMO a diversi ingrandimenti (pannello superiore). Distribuzione delle particelle (pannello inferiore).**

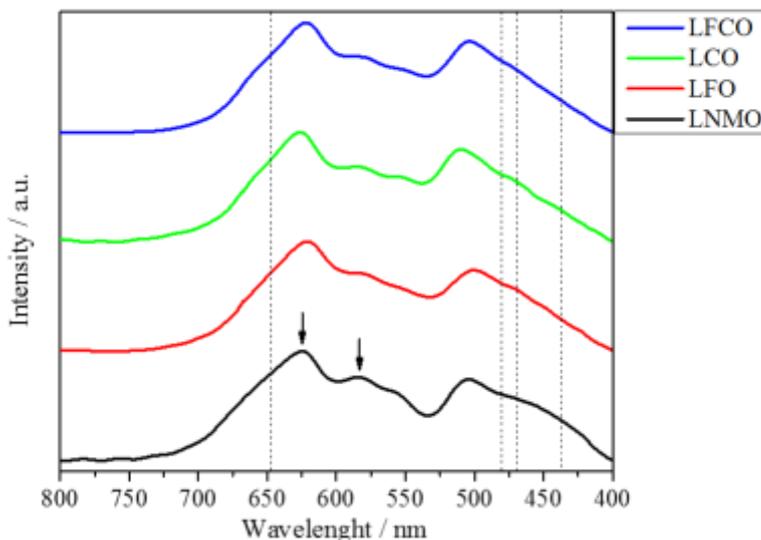
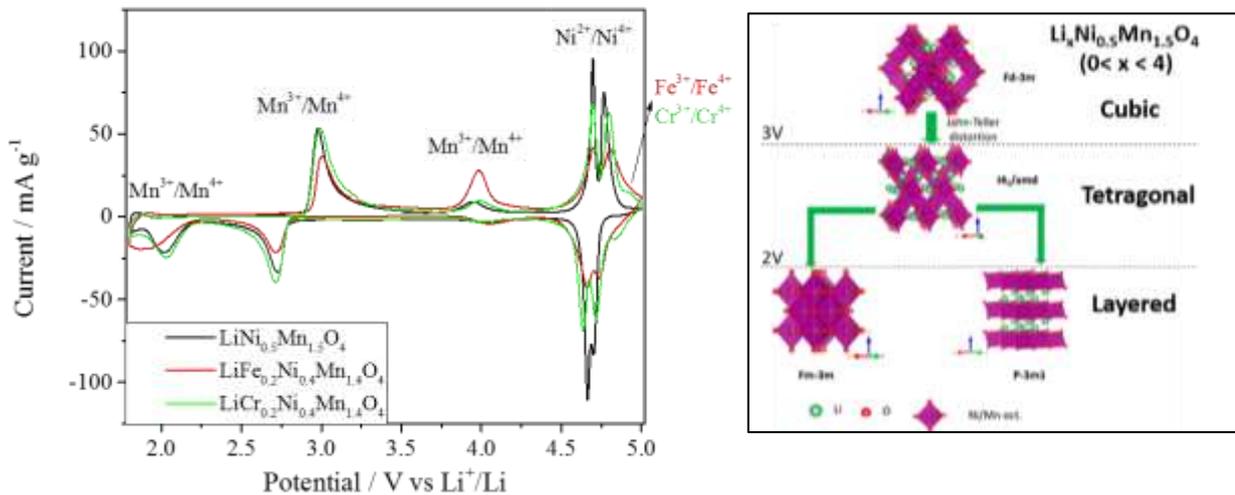


Figura 4. Spettri FTIR dei campioni in esame.

Prima di valutare le prestazioni dei materiali come catodi, sono state effettuate delle voltammetrie cicliche in un'ampia finestra di potenziale (1.8 ÷ 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li), al fine di studiare i vari processi redox dovuti all'intercalazione del litio all'interno degli spinelli (Figura 5). Per semplificare la comprensione del grafico, oltre al campione di LNMO, sono riportate solo le voltammetrie cicliche relative ai due campioni LFO e LCO. I picchi relativi ai processi di intercalazione/deintercalazione del litio all'interno della struttura spinello risultano ben delineati. Questi possono essere suddivisi in due intervalli, il primo al di sopra dei 4.V relativo ai processi redox a carico del Ni e del Mn, il secondo al di sotto dei 4 V relativo a processi di inserzione del litio nei siti ottaedrici 16c, a carico esclusivo del Mn<sup>[14]</sup>. Intorno a 4.7 V sono visibili due picchi, che rappresentano il processo redox a due *step* della coppia Ni<sup>2+</sup>/ Ni<sup>4+</sup> <sup>[15]</sup>. A potenziali minori, intorno a 4.1V, è presente il picco relativo alla coppia Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> originato dalla presenza di difetti in ossigeno della fase cristallina Fd3m<sup>[16]</sup>. Scendendo nell'intervallo di potenziale, si nota un primo processo reversibile a 2.7 V ed un secondo picco riduttivo irreversibile a circa 2.1V. Come già riportato in letteratura, l'inserimento del litio porta alla riduzione del Mn<sup>4+</sup> a Mn<sup>3+</sup> causando due distinte transizioni di fase secondo lo schema: Cubica → Tetragonale I → Tetragonale II <sup>[17-20]</sup>.

Picchi e processi appena descritti sono presenti sia nel campione di riferimento LNMO che nei due campioni drogati LFO e LCO. È comunque da notare per quest'ultimi una spalla a circa 4.8 V, corrispondente al processo redox relativo alle coppie Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup> e Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup>. Nel caso del campione LFO è osservabile anche un aumento di intensità del picco del Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, dovuto all'inserimento del Fe<sup>3+</sup> che, a sua volta, induce un maggior contenuto di Mn<sup>3+</sup>.

Tenendo conto di queste considerazioni, si è deciso di studiare le prestazioni in cella con anodo di litio metallico limitando le ciclazioni galvanostatiche nell'intervallo 5 ÷ 3.5 V. Operare a potenziali inferiori vorrebbe dire indurre delle fasi *Li-rich* tetragonali con la conseguente distorsione Jahn-Teller da parte del Mn (vedi Figura 5); queste saranno oggetto di uno studio successivo.



**Figura 5. Sinistra: voltammetrie cicliche dei catodi ad alto livello di drogaggio, registrate ad una velocità di scansione di 0.1 mV/s. Destra: schema relativo ai cambiamenti di fase a vari potenziali.**

I test di ciclazione galvanostatica sono stati effettuati utilizzando delle celle a bottone preparate in atmosfera controllata di Ar ( $H_2O$  e  $O_2 < 1$  ppm). L'assemblaggio ha previsto l'impiego dei vari catodi interfacciati con un anodo di Litio metallico, utilizzando come separatore due dischetti di Whatmann imbevuti di una soluzione elettrolitica commerciale di LP30 (1M  $LiPF_6$  in etilene carbonato: dimetile carbonato 1:1 in peso).

Rispetto ad altri materiali catodici che presentano un *framework* 2D per l'intercalazione del litio (es. NMC e  $LiCoO_2$ ), lo spinello possiede un *framework* 3D che favorisce l'utilizzo di elevate densità di correnti per la carica /scarica della batteria. Per questo motivo, le ciclazioni sono state effettuate ad un regime di corrente di 1C, corrispondente a circa  $150 \text{ mA g}^{-1}$ .

In Figura 6 vengono riportate gli andamenti delle capacità specifiche erogate e le ritenzioni di capacità percentuali durante 200 cicli di carica/scarica. Nei grafici a) e c) sono stati comparati gli andamenti dei campioni drogati con Fe, mentre nei grafici b) e d) il migliore campione drogato con Fe è stato confrontato con LCO ed LFCO. In tutti i casi è riportato a confronto l'andamento del campione di riferimento LNMO.

Per quanto riguarda le capacità erogate, il campione LNMO mostra capacità specifiche superiori rispetto agli altri campioni (circa  $120 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Questo è dovuto alla parziale sostituzione del  $Ni^{2+}$  con gli ioni trivalenti di  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , i quali sono in grado di scambiare un solo elettrone per atomo. Osservando invece l'andamento delle perdite percentuali (grafici c e d), si può notare un *trend* differente che tiene conto della stabilità delle celle rispetto ai cicli iniziali. Nel grafico c, i campioni drogati Fe, stabilizzano le performance durante la ciclazione rispetto al campione non drogato. Il campione di LFO ( $LiFe_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{1.4}O_4$ ) mostra la migliore ritenzione di capacità dopo 200 cicli e mantiene circa il 96.5% della capacità iniziale, rispetto al 90.5% di LNMO. Andando a considerare gli altri campioni drogati con Cr (grafici b e d), si nota che LCO parte da buona capacità iniziale, tuttavia dopo 200 cicli mantiene solo l'85% di quella capacità. Il campione di LFCO invece, pur partendo da una capacità iniziale inferiore, conserva straordinariamente circa il 99% della

capacità.

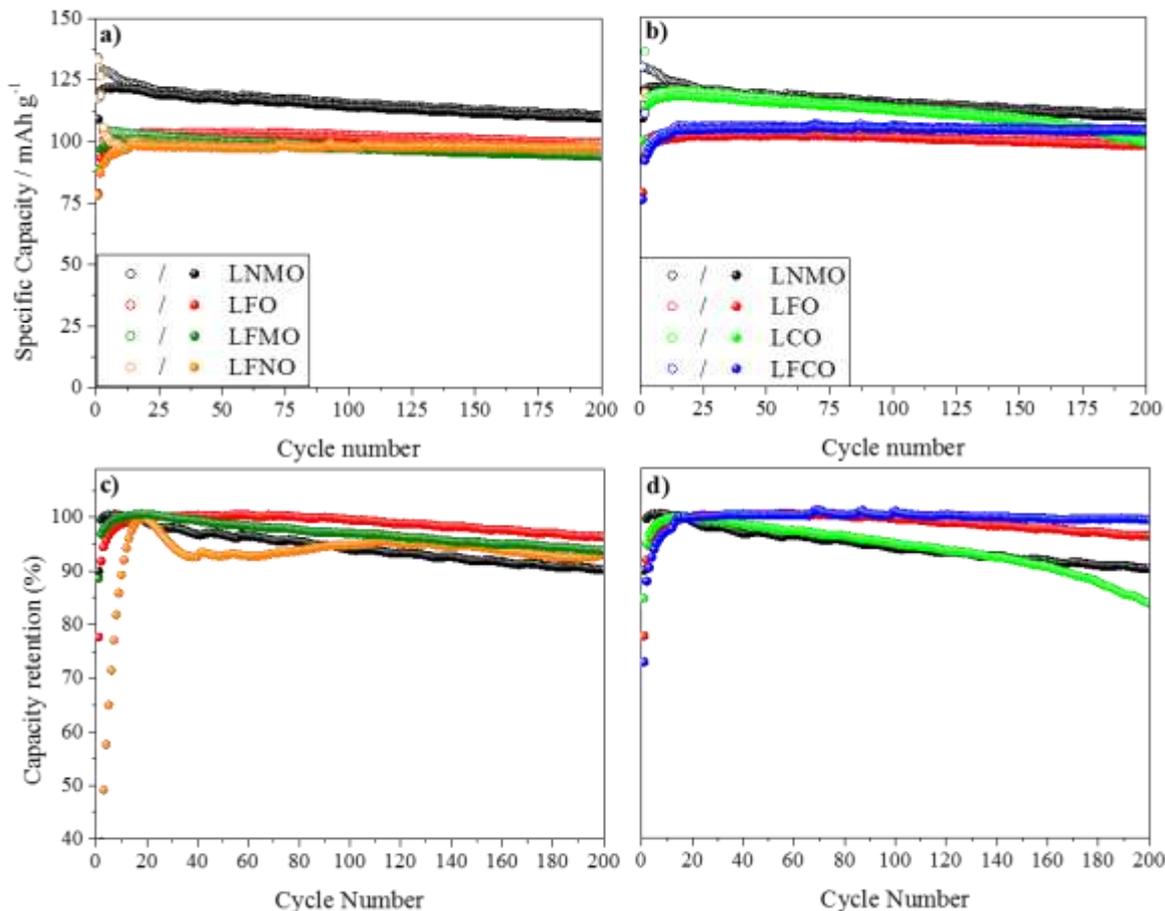
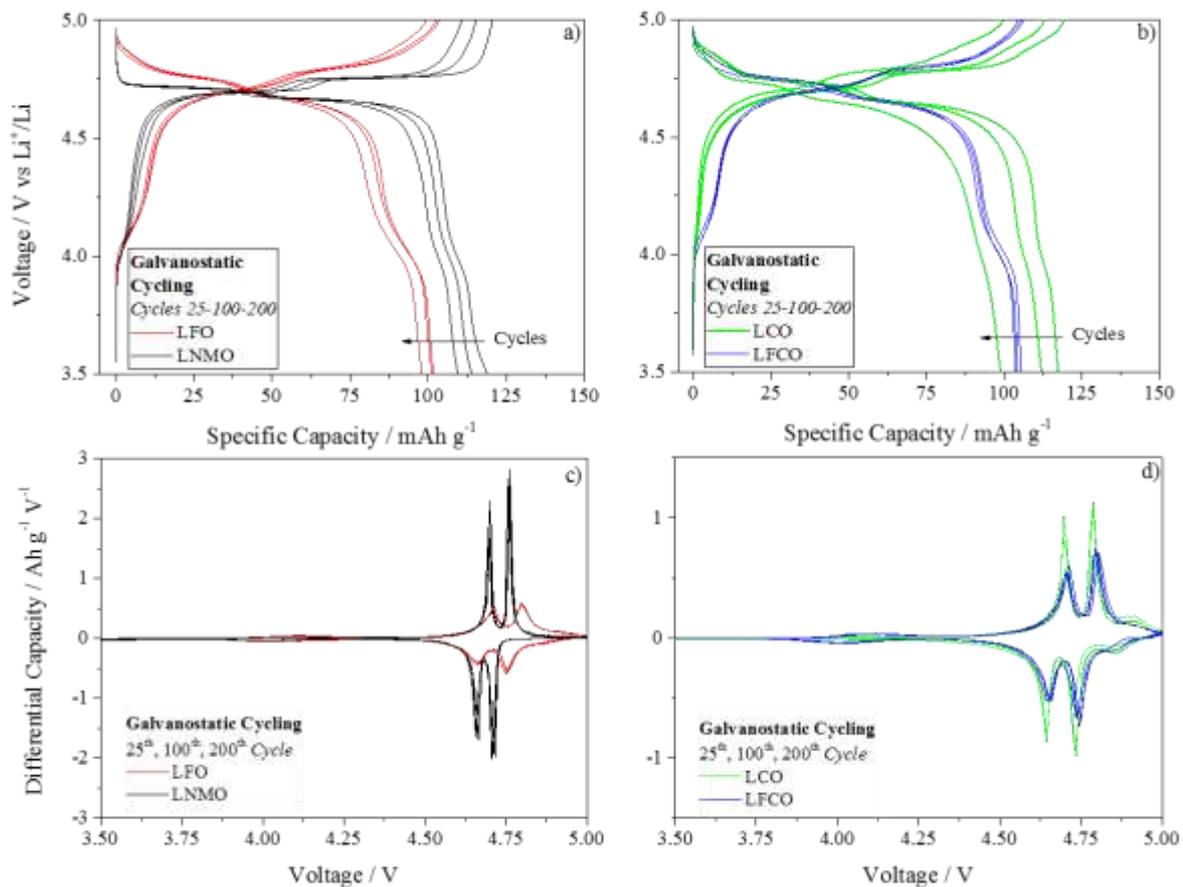


Figura 6. Ciclazioni galvanostatiche di celle Li|LP30|catodo (5-3.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>, corrente 1C).

Per capire meglio questi risultati, in Figura 7 sono stati graficati i profili di potenziale e le capacità differenziali dei campioni LNMO, LFO, LCO, LFCO.

Entrambe le tipologie di grafici mostrano profili piuttosto diversi per i campioni contenenti Fe (LFO e LFCO) rispetto ai campioni LNMO e LCO. Si può notare, infatti, che i campioni contenenti Fe inibiscono l'attività dei processi elettrochimici agli alti potenziali a carico del Ni mentre favoriscono quelli a carico del Mn a 4.1 V.

Questo, se da una parte va a ridurre la capacità totale del sistema, dall'altra sembra conferire una maggiore ciclabilità. Il drogaggio con Cr favorisce maggiormente l'attività del Ni agli alti potenziali, rispetto a quella a 4.1 V a carico del Mn. Infine, la compresenza dei due elementi droganti nel campione LFCO sembra essere il miglior compromesso, conferendo le migliori performance in termini di stabilità nel tempo.



**Figura 7. Celle Li|LP30|catodo: Profili di potenziale (pannello superiore), Capacità differenziali (pannello inferiore).**

Per comprendere i fenomeni all'interfaccia elettrodo/elettrolita, sono state effettuate delle misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS), prima e dopo le ciclazioni galvanostatiche (Figura 8). Le misure sono state effettuate applicando un segnale sinusoidale di 10 mV tra gli elettrodi ed è stato scansionato un ampio intervallo di frequenze (500 kHz - 100mHz) per evidenziare i vari processi coinvolti. Nella fase iniziale, gli spettri di impedenza sono piuttosto simili. Cambiamenti importanti si registrano invece negli spettri post-mortem (grafico di destra), evidenziando delle differenze fra i vari campioni. È anzitutto da notare la presenza di due semicerchi: il primo alle alte frequenze riguarda l'interfaccia elettrodo-elettrolita (SEI), il secondo relativo al trasferimento di carica, in cui risulta convoluta l'impedenza di Warburg, come riportato dal circuito elettrico equivalente in Figura 8. Le ampiezze dei semicerchi sono quindi riconducibili rispettivamente alle resistenze interfaciali ( $R_{SEI}$ ) e alle resistenze dovute al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ). Le  $R_{SEI}$  seguono l'andamento  $LFCO < LNMO < LFO < LCO$ . Le  $R_{ct}$  dei campioni LFCO ed LFO risultano invece minori rispetto ai campioni di LNMO ed LCO. Queste osservazioni fanno presupporre che i campioni LFCO ed LFO favoriscono il processo di trasferimento di carica mantenendo anche buone proprietà interfaciali. I campioni di LNMO e LCO hanno nel complesso un maggiore impedimento al trasferimento di carica ed una resistenza all'interfaccia, nel caso di LCO, nettamente superiore rispetto agli altri.

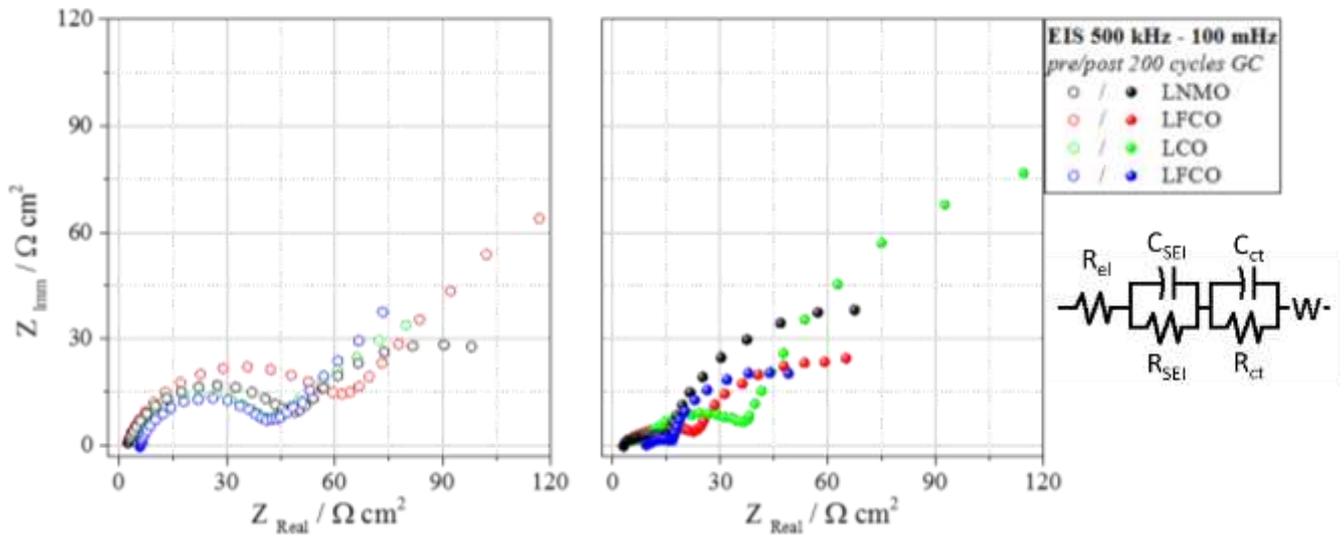


Figura 8. Spettri di Nyquist dell'impedenza elettrochimica, registrati al potenziale di circuito aperto (OCV) prima (sinistra) e dopo (destra) le ciclagioni galvanostatiche.

### 3 Conclusioni

Lo spinello di  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  è considerato fra i catodi più promettenti per lo sviluppo della prossima generazione di batterie litio-ione ad alto potenziale. Tuttavia, il suo sviluppo è legato al miglioramento della ciclabilità nel tempo e alla stabilità connessa all'interfaccia catodo-elettrolita.

Nella presente attività di ricerca sono stati ottenuti campioni di LNMO a diversi livelli di drogaggio con Fe e Cr, le cui proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche sono state caratterizzate per ottimizzarne la stechiometria.

Come via sintetica, è stato applicato con successo un processo mecano-chimico, partendo da reagenti a basso costo, che ha portato alla formazione di nanoparticelle della fase desiderata  $Fd3m$ . L'effettivo drogaggio dei campioni è stato confermato dalla distorsione riscontrata nei parametri reticolari di cella e dalla diminuzione dell'ordine cationico riscontrata negli spettri FTIR. I raggi x hanno inoltre confermato l'assenza di fasi indesiderate o segregazioni nei campioni drogati.

I test in cella hanno dimostrato capacità specifiche inferiori rispetto allo spinello di riferimento LNMO ma più stabili nel tempo per i materiali drogati con Fe. Al contrario, il drogaggio con solo Cr porta a capacità confrontabili con quelle di LNMO ma meno stabili nel tempo.

Da una attenta analisi dei profili di potenziale, è stato osservato che la riduzione di capacità è attribuibile all'introduzione del Fe, che favorisce il processo a carico del Mn inibendo i processi a 4.7 V a carico del Ni, risultando però in un aumento della stabilità del materiale.

L'analisi delle impedenze elettrochimiche ha infine dimostrato che i campioni LFO ed LFCO favoriscono il processo di trasferimento di carica e possiedono una minore resistenza all'interfaccia rispetto allo spinello non drogato o al drogaggio con solo Cr.

Globalmente, la strategia del *co-doping* si è dimostrata essere quella più promettente. Il campione LFCO ha mostrato una perdita di capacità solo dell'1% dopo 200 cicli di carica e scarica.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] L. Xue, S. Lee, Z. Zhao, C. A. Angell, *J. Power Sources* **2015**, 295, 190.
- [2] Z. Ma, X. Yuan, L. Li, Z.-F. Ma, D. P. Wilkinson, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 2144.
- [3] D. Behavior, N. O. Spinel, E. Lee, K. Nam, E. Hu, A. Manthiram, **2012**.
- [4] M. Agostini, A. Matic, S. Panero, F. Croce, R. Gunnella, P. Reale, S. Brutti, *Electrochim. Acta* **2017**, 235, 262.
- [5] M. Agostini, S. Brutti, M.A. Navarra, S. Panero, P. Reale, A. Matic, B. Scrosati, *Scientific Reports* **2017**, 7, 1104.
- [6] J. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, Y. K. Sun, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 906.
- [7] N. Kiziltas-Yavuz, M. Yavuz, S. Indris, N. N. Bramnik, M. Knapp, O. Dolotko, B. Das, H. Ehrenberg, A. Bhaskar, *J. Power Sources* **2016**, 327, 507.
- [8] T. F. Yi, J. Mei, Y. R. Zhu, Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2016**, 316, 85–105.
- [9] J. Chong, S. Xun, J. Zhang, X. Song, H. Xie, V. Battaglia, R. Wang, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 7479.
- [10] J. Yang, X. Han, X. Zhang, F. Cheng, J. Chen, *Nano Res.* **2013**, 6, 679.
- [11] L. H. Chi, N. N. Dinh, S. Brutti, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 5110.
- [12] H. Fang, Z. Wang, B. Zhang, X. Li, G. Li, *Electrochem. commun.* **2007**, 9, 1077.
- [13] D. W. Shin, C. A. Bridges, A. Huq, M. P. Paranthaman, A. Manthiram, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3720.
- [14] Q. Wu, Y. Liu, C. S. Johnson, Y. Li, D. W. Dees, W. Lu, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4750.
- [15] M. Kunduraci, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A1345.
- [16] K. R. Chemelewski, E. Lee, W. Li, A. Manthiram, **2013**.
- [17] K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A296.
- [18] S. H. Park, S. W. Oh, C. S. Yoon, S. T. Myung, Y. K. Sun, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, 163.
- [19] P. SH, O. SW, Y. CS, M. ST, S. YK, *Electrochem. Solid State Lett.* **2005**, 8, A163.
- [20] H. Duncan, Y. Abu-Lebdeh, I. J. Davidson, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A528.

## 5 Abbreviazioni e acronimi

Cr	elemento chimico Cromo
ct	trasferimento di carica
EIS	impedenza elettrochimica
<i>Fd3m</i>	fase ordinata dello spinello
Fe	elemento chimico Ferro
FTIR	spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
LCO	campione di $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LFCO	campione di $\text{LiFe}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LFMO	campione di $\text{LiFe}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LFO	campione di $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
Li	elemento chimico Litio
LNFO	campione di $\text{LiFe}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
LNMO	campione di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
LP30	soluzione commerciale a base di $\text{LiPF}_6$ , dimetil carbonato, etilen carbonato
Mn	elemento chimico Manganese
Ni	elemento chimico Nickel
NMC	materiale catodico $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$
O	elemento chimico Ossigeno
OCV	voltaggio a circuito aperto (open circuit voltage)
<i>P4332</i>	fase ordinata dello spinello
SEI	interfaccia elettrodo elettrolita (solid electrolyte interface)
SEM	microscopia a scansione elettronica
XRD	diffrazione a raggi x

**Output del Progetto (articoli, tesi di laurea, presentazioni orali a convegni).**

Tesi di Dottorato:

Il presente lavoro è parte della ricerca svolta da Ruggero Poiana per il suo Dottorato in Scienze Chimiche, XXXIII ciclo, Sapienza Università di Roma.

Articoli:

Akiko Tsurumaki, Marco Agostini, Ruggero Poiana, Lucia Lombardo, Ernestino Lufrano, Cataldo Simari, Aleksandar Matic, Isabella Nicotera, Stefania Panero, and Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, 2019, 316, 1-7, doi: 10.1016/j.electacta.2019.05.086:

“Enhanced safety and galvanostatic performance of high voltage lithium batteries by using ionic liquids”

Presentazioni a convegni:

ELECTRIMACS 2019, Salerno, Italia, 20-23 Maggio 2019. M.A. Navarra, Sergio Brutti, Pietro Altimari, Francesca Pagnanelli, Stefania Panero:

"Electrode and Electrolyte Materials for the electrochemical storage of energy in Li-ion and post Li-ion Batteries". Orale.

Convegno Giovani Ricercatori 2019, Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Italia, 25-26 Giugno 2019. Branchi M., Poiana R., Tsurumaki A., Panero S., Navarra M.A.:

“Doping of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as effective approach to improve the electrochemical performance of high voltage lithium battery”. Orale.

EUROMAT 2019 “European congress and exhibition on advanced materials and processes”, Stoccolma, Svezia, 2-5 Settembre 2019. Akiko Tsurumaki, Mario Branchi, Ruggero Poiana, Stefania Panero, and Maria Assunta Navarra:

“Improving capacity retention of high voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes by using ionic liquids”. Orale.

GEI 2019, Giornate dell’Elettrochimica Italiana, Padova, Italia, 8-12 Settembre 2019. Poiana R., Branchi M., Panero S., Navarra M.A.:

“Investigation on the cathode capacity gain in high voltage spinel structures”. Poster.

### Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:

**NAVARRA Maria Assunta / PhD / Ricercatore / Responsabile scientifico:** si laurea in Chimica con lode (2002) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza dei Materiali (2006) presso Sapienza Università di Roma. Riceve due importanti riconoscimenti: il Premio di Dottorato 2007 "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora", della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana e il Premio Eni Italgas "Debutto nella Ricerca", XIX edizione. Svolge lunghi periodi di formazione all'estero presso Chalmers University of Technology (Göteborg, Svezia), Hunter College of CUNY (New York City, USA), Case Western Reserve University (Cleveland, USA), Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW, Ulm, Germania), instaurando proficue e durature collaborazioni. E' titolare degli insegnamenti "Chimica dei Beni Culturali e Metodi Elettrochimici" (LM Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali) e "Sistemi di Produzione e Accumulo dell'Energia" (LM Chimica Industriale). E' membro del comitato direttivo del Centro di Ricerca HYDRO-ECO di Sapienza e del collegio del Dottorato in Modelli Matematici per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e Nanoscienze. E' afferente al CNR ITAE e socio fondatore di "Eco Recycling", SPIN OFF di trasferimento tecnologico di Sapienza. In possesso di Abilitazione Scientifica Nazionale nei settori 03/A2 - Modelli e Metodologie per le Scienze Chimiche (I e II fascia), 03/B1 - Fondamenti delle Scienze Chimiche e dei Sistemi Inorganici (I e II fascia) e 03/B2 - Fondamenti chimici delle Tecnologie (II fascia). Ha un'esperienza pluridecennale nello studio di materiali funzionali per l'accumulo e la produzione elettrochimica d'energia. Autore di 78 articoli scientifici in riviste internazionali, 3 proceeding, 3 articoli in riviste nazionali, 1 capito di libro e 1 brevetto (EU/USA). 1500 citazioni, H-index 22 (Scopus).

**BRANCHI Mario / PhD / Assegnista di Ricerca:** si laurea in chimica con lode nel 2014, presso l'università degli Studi di Roma "La Sapienza" e consegue nel 2018 il titolo di dottore di ricerca in "Materials for Health, Environment and Energy" presso l'Università di Roma Tor Vergata con la tesi dal titolo "Development of high performance membranes for redox flow battery". Ha ricevuto un premio per miglior contributo scientifico nel 2017 da parte dell'associazione Aicing ed è stato vincitore di due bandi di avvio alla ricerca, finanziati da Sapienza Università di Roma, per materiali catodici per batterie al litio ad alto potenziale. La sua formazione è incentrata sull'elettrochimica e sulla ricerca di materiali per sistemi di accumulo e conversione energetica. Autore di 6 articoli scientifici in riviste internazionali, 1 proceeding, ed 1 brevetto Nazionale. 35 citazioni, H-index 3 (Scopus).

**POIANA Ruggero / Dottorando:** ha conseguito la laurea triennale in Chimica nel 2014 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma Sapienza e la laurea magistrale in Fotochimica e Materiali Molecolari nel 2017 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Bologna Alma Mater. Ha ricevuto il Premio di Laurea Magistrale 2019 "Biologic s.a.s.", assegnato dalla Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana. La sua formazione accademica è improntata sull'elettrochimica nelle sue applicazioni in campo energetico e biosensoristico. E' attualmente un dottorando del XXXIII ciclo in Scienze Chimiche presso l'Università di Roma La Sapienza; il progetto di dottorato si focalizza sullo sviluppo di materiali elettrodi ed elettrolitici innovativi per il loro impiego in dispositivi di accumulo a base di litio a potenziali di lavoro elevati. Vincitore di un bando di avvio alla ricerca, finanziato da Sapienza Università di Roma. 2 pubblicazioni, H-index 2 (Scopus).