



Ricerca di Sistema elettrico

Studio delle prestazioni in cella a litio di ossidi
misti di metalli di transizione a struttura
 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$

A. Celeste, L. Della Seta, S. Brutti, L. Silvestri

STUDIO DELLE PRESTAZIONI IN CELLA A LITIO DI OSSIDI MISTI DI METALLI DI TRANSIZIONE A STRUTTURA
 $XLi_2MnO_3 \cdot (1-X)LiMO_2$

A. Celeste, L. Della Seta, S. Brutti, L. Silvestri

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA 14 - Catodi lamellari e/o spinello per batterie litio ione 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 SINTESI DEI MATERIALI.....	6
2.2 TECNICHE SPERIMENTALI.....	6
2.2.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica</i>	6
2.2.2 <i>Preparazione degli elettrodi ed assemblaggio delle celle a litio</i>	6
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	7
3.1 VALUTAZIONE DELL'EFFETTO DELLA DIMINUZIONE DEL CONTENUTO DI COBALTO	7
3.1.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica</i>	7
3.1.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica</i>	8
3.1.3 <i>Conclusioni</i>	10
3.2 SVILUPPO DI MATERIALI NON STECHIOMETRICI A RIDOTTO CONTENUTO DI NICHEL	11
3.2.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica</i>	11
3.2.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica</i>	12
3.2.3 <i>Conclusioni</i>	14
3.3 CONFRONTO CON I RISULTATI OTTENUTI L'ANNO PRECEDENTE	15
4 CONCLUSIONI.....	16
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17

Sommario

Nel corso del secondo anno, sono stati presi in considerazione gli ossidi misti di metalli di transizione ricchi di litio del tipo $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, denominati LRLO, e sono stati studiati per il loro utilizzo come catodi in batterie litio-ione. L'interesse nei confronti di questo tipo di materiali nasce dal fatto che sono caratterizzati da elevate capacità specifiche (<250 mAh/g) ed elevato potenziale di lavoro (>3.6V).

Il lavoro sperimentale ha riguardato l'analisi di una serie di composti LRLO con struttura lamellare/lamellare a cui è stato ridotto il contenuto di cobalto e di nichel e ne sono stati valutati gli effetti sulle performance elettrochimiche in cella a litio.

Nello specifico, lo studio è stato suddiviso in due parti. Nella prima parte si è partiti da un composto con formula $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ e ne è stato ridotto il contenuto di cobalto aumentando prima la quantità di manganese e poi di nichel arrivando al composto $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$. Le modifiche apportate hanno portato ad un peggioramento nelle performance elettrochimiche sia in termini di capacità specifica che di ciclabilità per tutti i campioni presi in considerazione. Se, infatti, il materiale iniziale era in grado di scambiare una capacità specifica di 265 mAh/g con un'efficienza coulombica del 98%, il materiale privo di cobalto solo 130 mAh/g che si è ridotta a meno di 100 mAh/g nel giro di 40 cicli.

Nella seconda parte del lavoro, invece, insieme al cobalto è stato ridotto anche il contenuto di nichel ottenendo i due composti non stechiometrici con formula: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ e $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.12}\text{O}_2$. Per entrambi i materiali, i valori di capacità specifica sono solo leggermente più bassi rispetto al materiale di partenza e la stabilità durante la ciclazione è migliorata rispetto a $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$.

In definitiva, alla fine del secondo anno è stato sviluppato un nuovo materiale dalla formula $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.12}\text{O}_2$, che ha mostrato buone performance in cella a litio e, soprattutto, rispetto al materiale di partenza più compatibile dal punto di vista ambientale e a più basso costo, essendo privo di cobalto e a basso contenuto di nichel. Le caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche di questo materiale saranno approfondite durante il terzo anno.

1 Introduzione

L'incremento della domanda energetica mondiale richiede un sistema di stoccaggio dell'energia sempre più efficiente e sostenibile dal punto di vista economico e ambientale[1]. In questo contesto, le batterie litio-ione possono soddisfare queste richieste. Al momento, esse rappresentano già una tecnologia consolidata per quanto riguarda l'alimentazione dei dispositivi mobili come laptop, smartphone ecc... e una delle migliori opzioni per lo sviluppo della mobilità elettrica[2].

Per superare le prestazioni degli attuali dispositivi litio-ione, però, è fondamentale lo sviluppo di nuovi materiali. Nello specifico, se la ricerca nel settore dei materiali anodici ha già portato allo sviluppo di materiali ad elevata capacità specifica, nel settore dei materiali catodici il loro sviluppo è ancora limitato e sono proprio questi materiali ad avere un ruolo chiave per lo sviluppo di una nuova generazione di batterie che soddisfino i requisiti di elevata energia e di compatibilità ambientale ed economica[3]. Validi candidati per la futura generazione di materiali catodici per batterie litio-ione sono gli ossidi di metalli di transizione ricchi in litio (LRLO), la cui formula generale è $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ dove M rappresenta tipicamente metalli di transizione come manganese, nichel e cobalto[4], [5]. Questa famiglia di materiali è costituita da una struttura lamellare che permette l'intercalazione di atomi di litio, raggiungendo capacità superiori ai 250 mAh/g con un potenziale di lavoro compreso tra 3.6 e 3.8V [6]. L'elevata capacità specifica degli LRLO, comparata con quella di altri materiali lamellari (ad es. LiCoO_2 e NMC)[4], [5], [7], è dovuta alla simultanea presenza di reazioni redox cationiche e anioniche. Infatti, oltre ai ben noti processi elettrochimici associati ai metalli di transizione presenti all'interno del materiale, si aggiunge un ulteriore processo redox che coinvolge l'ossigeno a potenziali superiori ai 4.5V [8]–[10].

L'utilizzo reale di questi materiali all'interno delle batterie agli ioni di litio, però, è frenato da alcuni problemi che ne limitano l'applicabilità[11], come la modifica della struttura durante prolungati cicli di carica/scarica e il decadimento del voltaggio[12]. La degradazione strutturale avviene attraverso una transizione di fase da lamellare a spinello ed è causata principalmente dall'attivazione del processo redox dell'ossigeno[13], durante il quale abbiamo sviluppo irreversibile di ossigeno molecolare dal reticolo. Si vengono così a creare vacanze di ossigeno e ne consegue che la struttura tende a riorganizzarsi ciclo dopo ciclo, portando anche al decadimento del voltaggio di lavoro[14].

Per questo motivo, è importante sviluppare nuovi materiali LRLO in cui la miscela di metalli di transizione sia ben bilanciata e che permetta di ridurre i problemi legati alla trasformazione strutturale migliorando le performance elettrochimiche quando il materiale è utilizzato all'interno di batterie agli ioni di litio[12], [15]. Contemporaneamente, la ricerca di materiali innovativi deve tener conto anche di aspetti quali la compatibilità ambientale e i costi di produzione, in termini di $\text{€ Wh}^{-1} \text{ Kg}^{-1}$. Da questo punto di vista, è di fondamentale importanza creare materiali a ridotto contenuto di cobalto o Co-free[3], [16].

In questo rapporto tecnico, vengono presentati materiali a struttura lamellare caratterizzati attraverso analisi chimico-fisiche ed elettrochimiche. Nella prima parte del lavoro sono stati studiati 3 differenti materiali con formula generale $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54+x}\text{Ni}_{0.13+y}\text{Co}_{0.13-x-y}\text{O}_2$ dove $0 < x < 0.06$ e $0 < y < 0.07$ e ne è stato valutato l'effetto sulle proprietà elettrochimiche della riduzione del cobalto.

Nella seconda parte del lavoro, contemporaneamente alla riduzione del contenuto di cobalto nella struttura, è stata ridotta anche la quantità di nichel. Questo approccio ha portato alla sintesi di materiali non stechiometrici a ridotto contenuto di nichel con formula generale $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54+x}\text{Ni}_{0.2-y}\text{Co}_{0.06-x}\text{O}_2$ dove $0 < x < 0.06$ e $y = 0.08$.

La struttura di tutti i materiali è stata analizzata attraverso diffrazione di raggi X, mentre la morfologia è stata esaminata con microscopia elettronica a scansione. Infine, sono state utilizzate ciclazioni galvanostatiche per valutarne i cambiamenti nelle performance elettrochimiche con le differenti stechiometrie.

2 Materiali e Metodi

2.1 Sintesi dei materiali

Per la sintesi dei materiali, sono state utilizzate due differenti strategie sintetiche. Un processo Sol-Gel è stato utilizzato per i campioni LRLO_01 e LRLO_02 (tabella 1), partendo dagli acetati dei metalli corrispondenti $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Quantità stechiometriche degli acetati sono state miscelate e disciolte in acqua distillata. Dopo aver disciolto completamente gli acetati, una soluzione di acido ossalico, in rapporto 1:1.5 con i metalli di transizione, è stata utilizzata come agente chelante e aggiunta goccia a goccia alla soluzione precedente. Il pH della nuova soluzione è stato mantenuto a un valore di 8 con l'aggiunta di ammoniaca. Contemporaneamente, la temperatura della soluzione è stata impostata a 80°C fino alla formazione del gel. Il gel ottenuto è stato completamente seccato in una stufa sottovuoto a 200°C.

Per i restanti campioni (LRLO_03 in tabella 1 e LRLO_4/5 in tabella 2), invece, è stata utilizzata una Self Combustion Reaction (SCR), utilizzando i nitrati come precursori. Quantità stechiometriche di nitrati dei metalli corrispondenti sono state disciolte in acqua distillata. Una soluzione di acido ossalico è aggiunta alla soluzione dei metalli in rapporto 1:1 con i metalli, in questo caso l'acido ossalico viene utilizzato sia come agente chelante che come combustibile. La soluzione è stata riscaldata fino a 80°C, mantenendo il pH a 8-9 utilizzando ammoniaca, formando un gel. Successivamente, la temperatura è stata incrementata lentamente fino a 400°C innescando la reazione di combustione e lasciandola proseguire fino a completo incenerimento. Infine, tutte le polveri sono state recuperate e sottoposte ad un trattamento termico in due step, il primo a 450°C per due ore e il successivo a 900°C per dodici ore. In entrambi i trattamenti termici è stata utilizzata una rampa di temperatura di 10°C/min.

2.2 Tecniche sperimentali

2.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica

La caratterizzazione chimico-fisica è stata effettuata attraverso diffrazione ai raggi X e microscopia elettronica a scansione per poter valutare, rispettivamente, struttura e morfologia di tutti i campioni sintetizzati.

La diffrazione di raggi X è stata condotta utilizzando come strumento lo SmartLab Rigaku con sorgente Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA). L'intervallo di 2θ in cui sono stati acquisiti i diffrattogrammi è compreso tra 10° e 70° con step di 0.01° e con una velocità di scansione di 0.45 min⁻¹. LiMO_2 (PDF Card: 04-013-4592) e Li_2MnO_3 (PDF Card: 98-020-2639) sono stati usati come pattern di riferimento per il confronto delle fasi.

La morfologia è stata investigata con lo strumento SEM-EDS VEGA3 TESCAN e l'immagine è stata ricostruita attraverso gli elettroni secondari. Le varie immagini sono state acquisite a differenti ingrandimenti.

2.2.2 Preparazione degli elettrodi ed assemblaggio delle celle a litio

Tutti i campioni sono stati testati in celle al litio per valutarne le proprietà elettrochimiche. Le miscele elettrodiche sono state preparate aggiungendo al materiale attivo, un additivo conduttivo (carbon black nel nostro caso), e polivinilidenfluoruro (PVdF) come binder. Il rapporto in peso dei 3 costituenti è 80:10:10, rispettivamente per materiale attivo, Carbon Black e PVdF. Le polveri sono state miscelate prima a secco e poi con l'aggiunta di N-metil-2-pirrolidone anidro (NMP) fino alla formazione di uno slurry. Lo slurry ottenuto è stato depositato sopra un foglio di alluminio e seccato a 70°C in stufa sottovuoto per rimuovere tutto il solvente. Una volta secca, dalla stesa ne sono stati tagliati dischi di 10 mm di diametro, ottenendo gli elettrodi da utilizzare per le misure elettrochimiche. Prima del loro utilizzo in cella, gli elettrodi sono stati seccati in forno buchi a 110°C sottovuoto. Gli elettrodi ottenuti sono stati testati all'interno di coin cell 2016 come elettrodi di lavoro. Il litio metallico è utilizzato come contro elettrodo e una soluzione di LP30, 1M di LiPF_6 in EC:DMC (1:1 vol.%), come elettrolita.

Le celle sono state assemblate in una camera secca e successivamente sottoposte a ciclagioni galvanostatiche mediante l'utilizzo di un galvanostato multicanale Maccor 4000.

3 Risultati e discussione

3.1 Valutazione dell'effetto della diminuzione del contenuto di cobalto

Nella [tabella 1](#) vengono riportati i materiali sintetizzati nella prima parte del lavoro. Il contenuto di cobalto è stato ridotto modificando le quantità di manganese e nichel.

Tabella 1. Denominazione adottata per i composti a struttura $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54+x}\text{Ni}_{0.13+y}\text{Co}_{0.13-x-y}\text{O}_2$ dove $0 < x < 0.06$ e $0 < y < 0.07$.

Nome composto	Stechiometria
LRLO_01	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$
LRLO_02	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.06}\text{O}_2$
LRLO_03	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$

3.1.1 Caratterizzazione chimico-fisica

La struttura dei campioni è stata analizzata attraverso diffrazione di raggi X e i pattern di diffrazione acquisiti sono mostrati nella [figura 1](#). I campioni si presentano tutti cristallini e la fase ottenuta è stata confrontata con i picchi caratteristici di LiMO_2 (PDF Card: 04-013-4592) e Li_2MnO_3 (PDF Card: 98-020-2639).

Come è evidente dal confronto con i materiali di riferimento, la fase principale dei LRLO può essere indicizzata con un sistema cristallino romboedrico (PDF Card: 04-013-4592) in maniera simile ad altri materiali lamellari[17]. Ma a differenza dei classici materiali a strati sono presenti anche dei picchi aggiuntivi tra 20° - 30° che possono essere indicizzati con una simmetria monoclinica (PDF Card: 01-084-1634), generata dall'esistenza di un ordine cationico Li-Mn all'interno degli strati dei metalli di transizione[18]. Il confronto della posizione dei picchi dei pattern acquisiti mostra uno shift verso 2θ minori con la diminuzione del cobalto nella struttura, ottenendo parametri reticolari più grandi rispetto al campione "ricco" di Cobalto.

L'analisi morfologica al SEM dei campioni è stata effettuata utilizzando gli elettroni secondari per la costruzione dell'immagine e i risultati sono presentati in [figura 2](#). A bassi ingrandimenti ([figura 2a](#)), il campione LRLO_01 mostra particelle principalmente di forma poliedrica ma è possibile osservare anche particelle di forma semi-sferica. Guardando l'immagine ad alti ingrandimenti in [figura 2d](#), si può notare che la grandezza delle particelle mostra una distribuzione tra i 150 e i 400 nm.

La [figura 2b-e](#) mostra le immagini ottenute per il campione LRLO_02. Si può subito notare come le particelle risultino più piccole rispetto al campione precedente e con una distribuzione più uniforme compresa tra i 100 e 200 nm. A bassi ingrandimenti, notiamo nuovamente una forma poliedrica delle particelle con una presenza maggiore di particelle di forma quasi sferica. Infine, l'analisi morfologica del campione LRLO_03, [figura 2c-f](#), mostra delle particelle molto simili al campione LRLO_02 nella forma ma con una dimensione leggermente più grande. Le particelle del campione privo di cobalto sono comunque più piccole nelle dimensioni rispetto al campione LRLO_01.

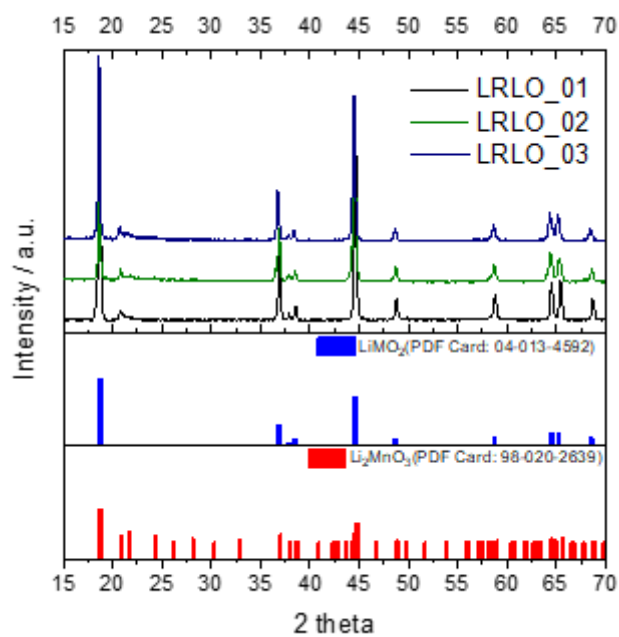


Figura 1. Confronto dei diffrattogrammi ottenuti in funzione del contenuto di cobalto presente nella struttura. Le fasi Li_2MnO_3 (PDF Card: 98-020-2639) e LiMnO_2 (PDF Card: 04-013-4592) sono stati inseriti come riferimento.

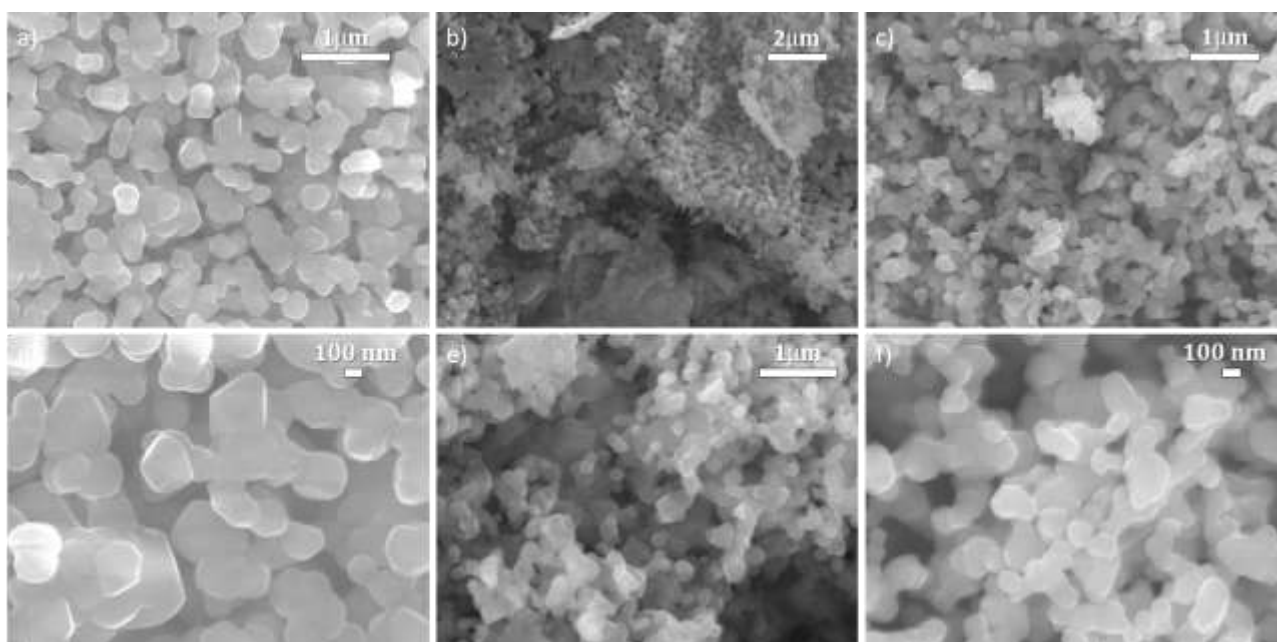


Figura 2. Immagini ottenute mediante microscopio elettronico a scansione dei campioni a-d) LRLO_01; b-e) LRLO_02 ed c-f) LRLO_03.

3.1.2 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica è stata ottenuta attraverso ciclazioni galvanostatiche, testando i campioni all'interno di celle al litio in un intervallo di potenziale compreso tra 2 e 4.8V. In [figura 3](#), vengono riportati i valori di carica/scarica e i profili di potenziale ottenuti durante la ciclazione. Il campione LRLO_01 mostra una capacità specifica iniziale di 265 mAh/g che decresce continuamente durante la ciclazione fino a raggiungere una capacità di circa 228 mAh/g dopo 100 cicli. È noto come i materiali lamellari ricchi in litio subiscano questo continuo decadimento della capacità, dovuto a una transizione di fase irreversibile e conseguentemente decadimento del voltaggio di lavoro.

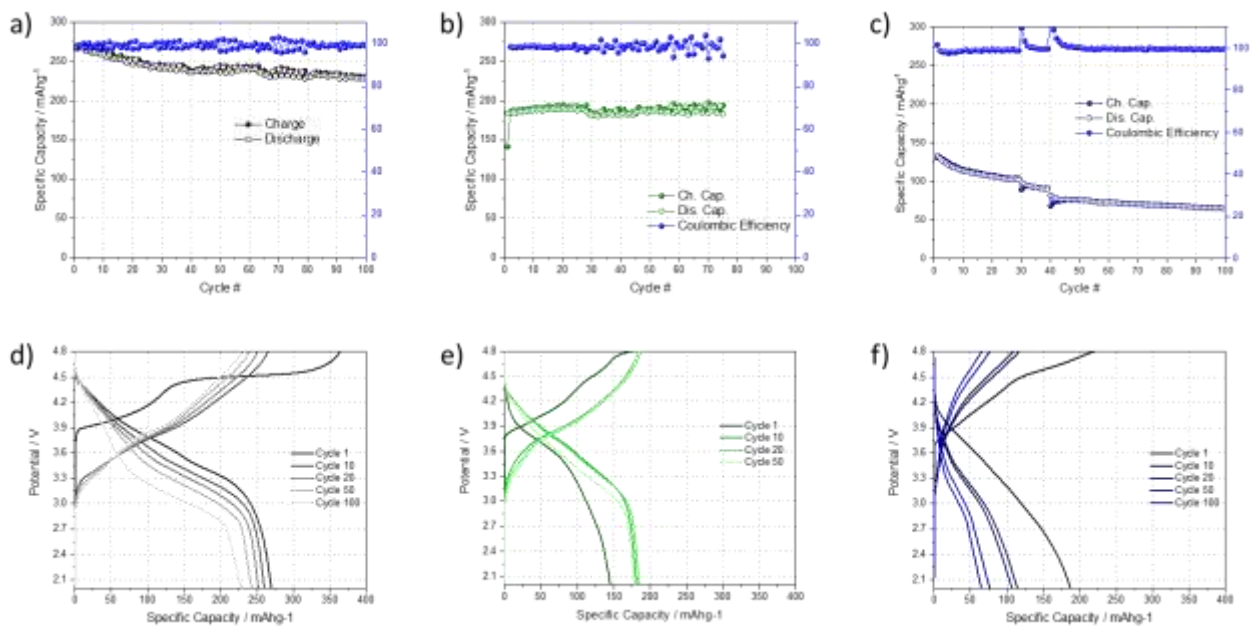


Figura 3. a-b-c) Capacità specifica in funzione del numero ciclo e d-e-f) profili di potenziale dei cicli selezionati ottenuti dalle ciclazioni galvanostatiche rispettivamente di LRLO_01, LRLO_02 e LRLO_03, utilizzando come range di potenziale 4.8-2V e una densità di corrente di 38 mA/g (C/10).

La diminuzione nel contenuto di cobalto nei campioni LRLO_02 e LRLO_03 porta immediatamente alla riduzione dei valori di capacità specifica, ma di diversa entità.

Il campione LRLO_02, con una concentrazione di cobalto di circa la metà rispetto al campione LRLO_01, riesce a raggiungere una capacità di 185 mAh/g durante il primo ciclo, mantenendo questo valore per circa 80 cicli. Nonostante la diminuzione nella capacità specifica, la ritenzione di capacità di questo materiale è aumentata nettamente rispetto a LRLO_01, mostrando quindi una stabilità maggiore durante l'esperimento e un minore decadimento.

La situazione è differente quando il cobalto viene completamente rimosso dalla struttura. Il campione LRLO_03 mostra un'ulteriore riduzione della capacità iniziale, raggiungendo un valore di circa 130 mAh/g, mentre la capacità dopo 100 cicli è di appena 64 mAh/g. Si osserva un repentino calo nei primi 40 cicli e un successivo costante calo nei restanti 60 cicli.

I profili di potenziale di cicli selezionati sono stati riportati nelle [figure 3d-e-f](#) per comprendere le differenze nei processi elettrochimici tra i vari campioni. Il profilo di potenziale della prima carica del campione LRLO_01 ([figura 3d](#)) è composto da due processi principali, una prima pendenza fino a circa 4.2V seguita da un lungo plateau intorno a 4.5V. Il primo processo elettrochimico è associato all'ossidazione delle coppie redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ e $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, esattamente come altri materiali lamellari[4], mentre nel secondo processo abbiamo l'attivazione della redox dell'ossigeno. Una quantità extra di ioni litio può essere estratta dalla struttura con simultaneo sviluppo di ossigeno gassoso[9], [19]. Come si può notare dal profilo di scarica di LRLO_01, questo processo è irreversibile poiché il plateau scompare completamente, e si nota solo una lunga pendenza in cui i metalli si riducono. I cicli successivi mostrano solamente una pendenza sia in carica che in scarica con un costante decadimento del voltaggio con l'aumentare del numero di cicli. Infatti, come accennato in

precedenza, questi materiali subiscono una transizione di fase a spinello dovuto al riarrangiamento del reticolo dopo il rilascio irreversibile di ossigeno gassoso.

I campioni LRLO_02 e LRLO_03 mostrano sostanziali differenze nel profilo di potenziale del primo ciclo. Abbiamo sempre una pendenza nella prima parte della carica associata all'ossidazione dei metalli di transizione ma il plateau sopra i 4.5V risulta molto più corto. Questo indica che il secondo processo elettrochimico è meno pronunciato in questi materiali, raggiungendo capacità specifiche più basse durante la prima carica e conseguentemente nella prima scarica. Come si può notare nei cicli successivi, mentre il campione LRLO_02 mostra un'attivazione che permette di raggiungere alte capacità specifiche, nei profili del campione LRLO_03 notiamo solamente un continuo deterioramento della performance.

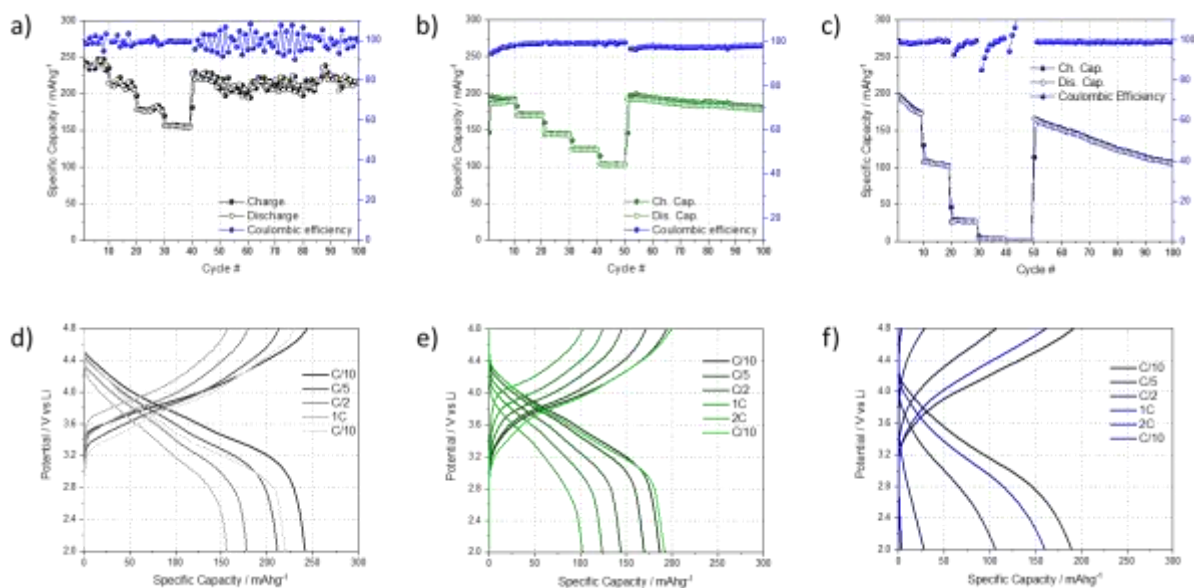


Figura 4. a-b-c) capacità specifica in funzione del numero dei cicli e c-d-e) profili di potenziale ottenuti ciclando i materiali sintetizzati tra 4.8-2V in cella a litio, aumentando il valore della corrente da C/10 a 2C (1C=380mA/g) per i campioni LRLO_01, LRLO_02 e LRLO_03, rispettivamente.

Infine, i campioni sono stati testati a differenti correnti in un esperimento di rate capability. La corrente viene incrementata da C/10 (38 mA/g) a 2C (754 mA/g) e infine viene riportata al valore iniziale, in modo da poter conoscere la capacità scambiata a correnti crescenti.

I risultati sono mostrati in figura 4 dove è possibile trovare sia la capacità in funzione del numero di cicli che i profili di potenziale a differenti densità di corrente.

Come atteso, la quantità di capacità scambiata di tutti i materiali diminuisce al crescere della corrente ma con alcune differenze tra i campioni. Il campione LRLO_01 presenta una capacità iniziale di circa 240 mAh/g che decresce con le alte correnti fino a circa 160 mAh/g a 1C. Il materiale riesce quindi a sostenere le alte correnti ma nel momento in cui si riporta la corrente al suo valore iniziale (C/10) raggiunge una capacità specifica di soli 220 mAh/g. Come si può vedere dalla figura 4d, i profili di potenziale hanno sostanzialmente la stessa forma ma le pendenze in carica e in scarica si accorciano all'aumentare della corrente.

Il campione LRLO_02 esibisce le stesse caratteristiche del primo campione quando la corrente viene variata. La sua capacità specifica iniziale è 190 mAh/g a C/10 e di circa 105 mAh/g a 2C, dopo aver completato i cicli a 2C, il materiale riacquista i valori di capacità iniziali, come è possibile notare anche dai profili di potenziale (figura 4e). Invece, si può notare immediatamente dalle figure 4c-f che LRLO_03 non riesce a sostenere le alte correnti. Infatti, abbiamo che la capacità diminuisce drasticamente quando la corrente passa da C/10 a C/5 e successivamente a C/2. Aumentando ancora la corrente, la capacità specifica di LRLO_03 è pari a zero.

3.1.3 Conclusioni

Nella prima parte del lavoro sono stati sintetizzati tre materiali a diverso contenuto di cobalto e ne sono state studiate le proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche. A partire dal composto con formula $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$, il cobalto è stato parzialmente ($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.06}\text{O}_2$, LRLO_02 in [tabella 1](#)) o completamente sostituito ($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, LRLO_03 in [tabella 1](#)) aumentando le concentrazioni degli altri metalli nella struttura, nello specifico nichel e manganese. L'analisi di diffrazione di raggi X ha mostrato che la fase desiderata è stata ottenuta per tutti i materiali. Il confronto con materiali di riferimento ha permesso di indicizzare la fase principale dei campioni con una struttura romboedrica e alcuni extra picchi a struttura monoclini. Tramite analisi di microscopia elettronica a scansione, sono state ottenute le immagini della morfologia che appare molto simile nei tre campioni. Infatti, abbiamo la presenza di particelle poliedriche e sferiche ma la loro dimensione dipende dal campione esaminato. Il campione LRLO_02 mostra particelle più omogenee rispetto a LRLO_01 e LRLO_03.

La caratterizzazione elettrochimica ha rivelato che la capacità specifica dei campioni decresce quando il contenuto di cobalto viene ridotto, $\text{Cap}_{\text{LRLO}_01} > \text{Cap}_{\text{LRLO}_02} > \text{Cap}_{\text{LRLO}_03}$. Durante la ciclazione galvanostatica, la capacità di LRLO_01 e di LRLO_03 diminuisce con il numero dei cicli a causa di una transizione di fase e del decadimento del voltaggio. Contrariamente a quanto osservato per gli altri campioni, LRLO_02 possiede una stabilità maggiore durante l'esperimento, mostrando una capacità di circa 185 mAh/g per più di 80 cicli. Infine, i campioni LRLO_01 e LRLO_02 sono in grado di sostenere anche alte correnti, come confermato dai test di rate capability, a differenza del campione LRLO_03.

3.2 Sviluppo di materiali non stechiometrici a ridotto contenuto di nichel

La seconda parte del lavoro si è focalizzata sulla sintesi di materiali con ridotto contenuto di nichel. La stechiometria di questi campioni è stata modificata utilizzando come punto di partenza quella dei materiali LRLO_02 e LRLO_03. Sono stati ottenuti in questo modo composti non stechiometrici la cui formula è riportata in [tabella 2](#).

Tabella 2. Denominazione adottata per i composti a struttura $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54+x}\text{Ni}_{0.2-y}\text{Co}_{0.06-x}\text{O}_2$ dove $0 < x < 0.06$ e $y = 0.08$

Nome composto	Stechiometria
LRLO_04	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.06}\text{O}_2$
LRLO_05	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.12}\text{O}_2$

3.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica

La diffrazione di raggi X è stata usata nuovamente per verificare la struttura dei materiali, ottenendo pattern di diffrazione molto simili ai precedenti materiali. I pattern acquisiti sono stati confrontati con i pattern di riferimento di LiMO_2 (PDF Card: 04-013-4592) e Li_2MnO_3 (PDF Card: 98-020-2639), rispettivamente con una struttura romboedrica e monoclini. I due campioni si presentano cristallini (vedi [figura 5](#)) e con una struttura riconducibile a quella romboedrica, tuttavia il pattern presenta dei picchi extra nella regione tra 20° - 30° indicizzabili con una struttura monoclini. Quindi, nonostante i materiali presentino una concentrazione minore di nichel, la struttura lamellare è conservata.

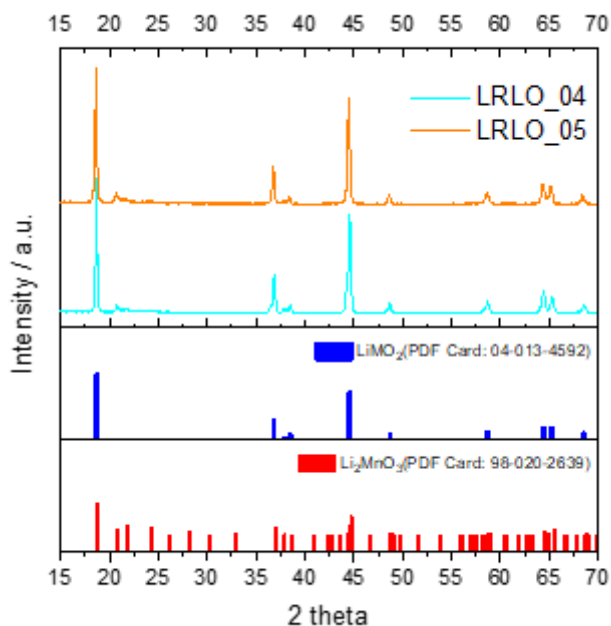


Figura 5. Confronto dei diffrattogrammi ottenuti nei composti Ni-deficient in funzione del contenuto di cobalto presente nella struttura. Le fasi Li₂MnO₃ (PDF Card: 98-020-2639) e LiMnO₂ (PDF Card: 04-013-4592) sono stati inseriti come riferimento.

La microscopia elettronica a scansione è stata utilizzata per sondare la morfologia dei campioni e la figura 6 mostra le immagini ottenute a differenti ingrandimenti. Il campione LRLO_04 è costituito da particelle di forma quasi sferica e poliedrica con una dimensione abbastanza omogenea compresa tra i 150-200 nm. A differenza del precedente campione, LRLO_05 è costituito da agglomerati di particelle, come si può notare dall’immagine 6d ad alti ingrandimenti. La forma delle particelle risulta essere molto più irregolare confrontata con quella di LRLO_04.

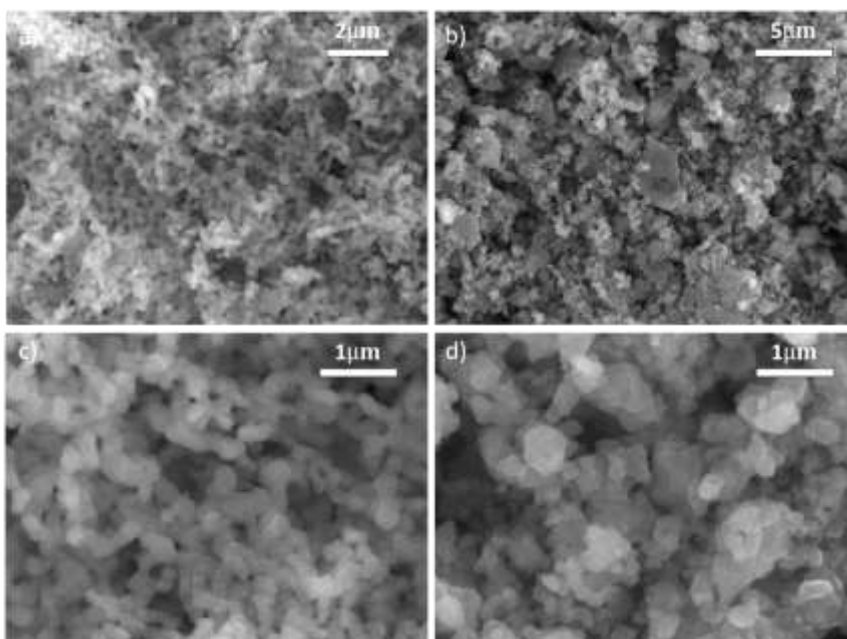


Figura 6. Immagini ottenute mediante microscopio elettronico a scansione dei campioni a-c) LRLO_04 e b-d) LRLO_05.

3.2.2 Caratterizzazione elettrochimica

I campioni sono stati testati in celle al litio mediante ciclazioni galvanostatiche utilizzando una finestra di potenziale compresa tra 2-4.8V. In [figura 7](#), vengono mostrati i grafici della capacità specifica di carica/scarica in funzione del numero di cicli e i profili di potenziale dei campioni sotto studio. Durante la ciclazione galvanostatica, la performance elettrochimica del campione LRLO_04 mostra un'elevata stabilità per più di 90 cicli, infatti è in grado di scambiare una capacità di 245 mAh/g durante il primo ciclo e di 240 mAh/g dopo 93 cicli.

Quando il cobalto viene rimosso dalla struttura aumentando il contenuto di manganese, otteniamo il materiale denominato LRLO_05. LRLO_05 mostra un andamento attivato durante la ciclazione, partendo da una capacità specifica di circa 185 mAh/g nel primo ciclo fino a raggiungere una capacità di 231 mAh/g dopo 100 cicli. Alla fine dell'esperimento, i due campioni possiedono capacità comparabili.

Alcuni profili di potenziale della ciclazione galvanostatica sono riportati nelle [figure 7c-d](#), rispettivamente per LRLO_04 e LRLO_05. Durante la prima carica, LRLO_04 mostra due processi elettrochimici, una prima pendenza intorno 3.9V e un plateau sopra i 4.5V. Come nei materiali precedenti, questi due processi sono connessi a una prima ossidazione dei metalli di transizione, Ni e Co, e all'attivazione della redox anionica dell'ossigeno. Il secondo processo scompare durante la prima scarica, mostrando nuovamente l'irreversibilità dovuta allo sviluppo di ossigeno. Il campione LRLO_05 esibisce delle differenze durante il primo ciclo, infatti il plateau scompare quasi completamente e abbiamo una capacità specifica in scarica che supera quella della carica. Entrambi i campioni mostrano poi un'attivazione nei successivi cicli, dalle [figure 7c-d](#) si può notare come questa attivazione sia più marcata per LRLO_05 rispetto a LRLO_04.

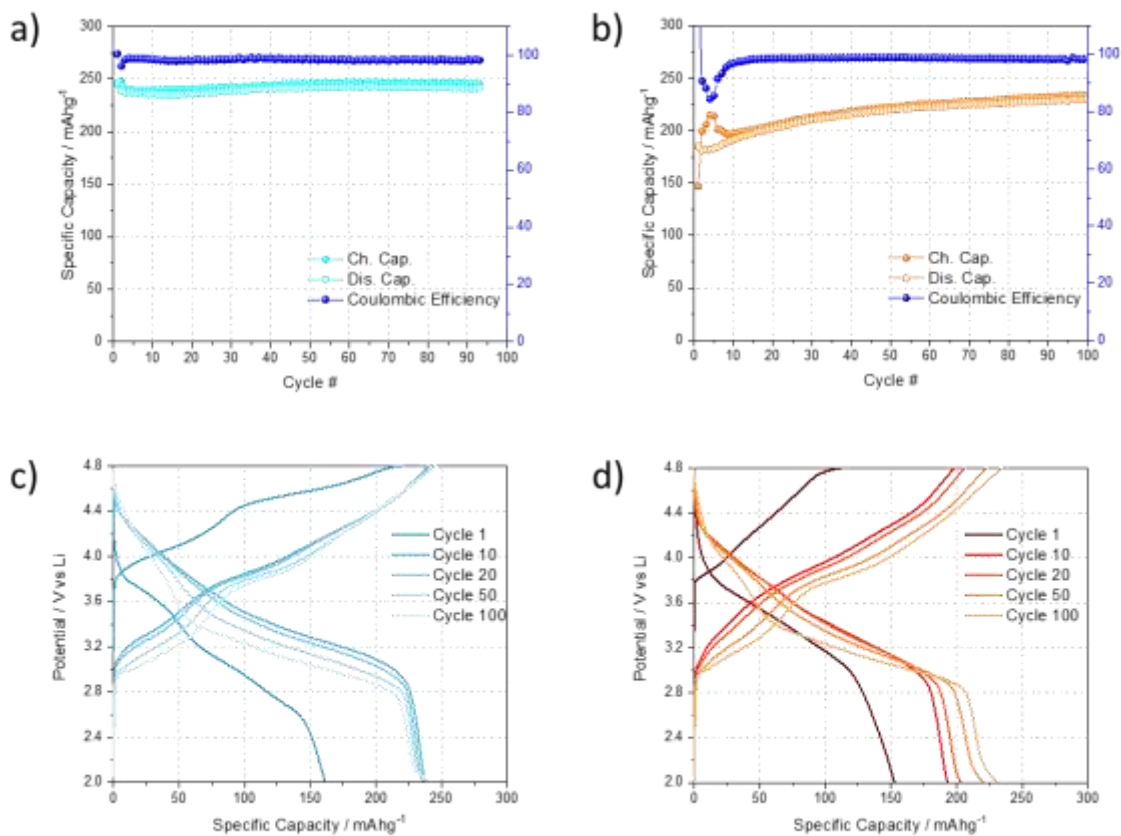


Figura 7. a-b) Capacità specifica in funzione del numero ciclo e c-d) profili di potenziale dei cicli selezionati ottenuti dalle ciclazioni galvanostatiche dei campioni LRLO_04 e LRLO_05, utilizzando come range di potenziale 4.8-2V e una densità di corrente di 38 mA/g (C/10).

La caratterizzazione elettrochimica è stata completata con il test di rate capability per investigare la stabilità dei campioni a diversi valori di corrente e i risultati sono riportati in [figura 8](#). Come fatto precedentemente,

la corrente è stata incrementata da C/10 a 2C ad intervalli regolari e infine riportata al valore iniziale. Entrambi i campioni riescono a sostenere le alte correnti con una capacità che si riduce man mano che si aumenta la C-rate. LRLO_04 e LRLO_05 riacquistano i valori di capacità iniziali, che si mantengono stabili fino alla fine dell'esperimento. Si può notare comunque dalla figura 8a-b come la perdita di capacità da C/10 a 2C sia meno marcata nel materiale privo di cobalto, indicando una minore destabilizzazione ad alte rate. I profili di potenziale a differenti densità di corrente, figura 7c-d, non mostrano particolari differenze tra i due campioni.

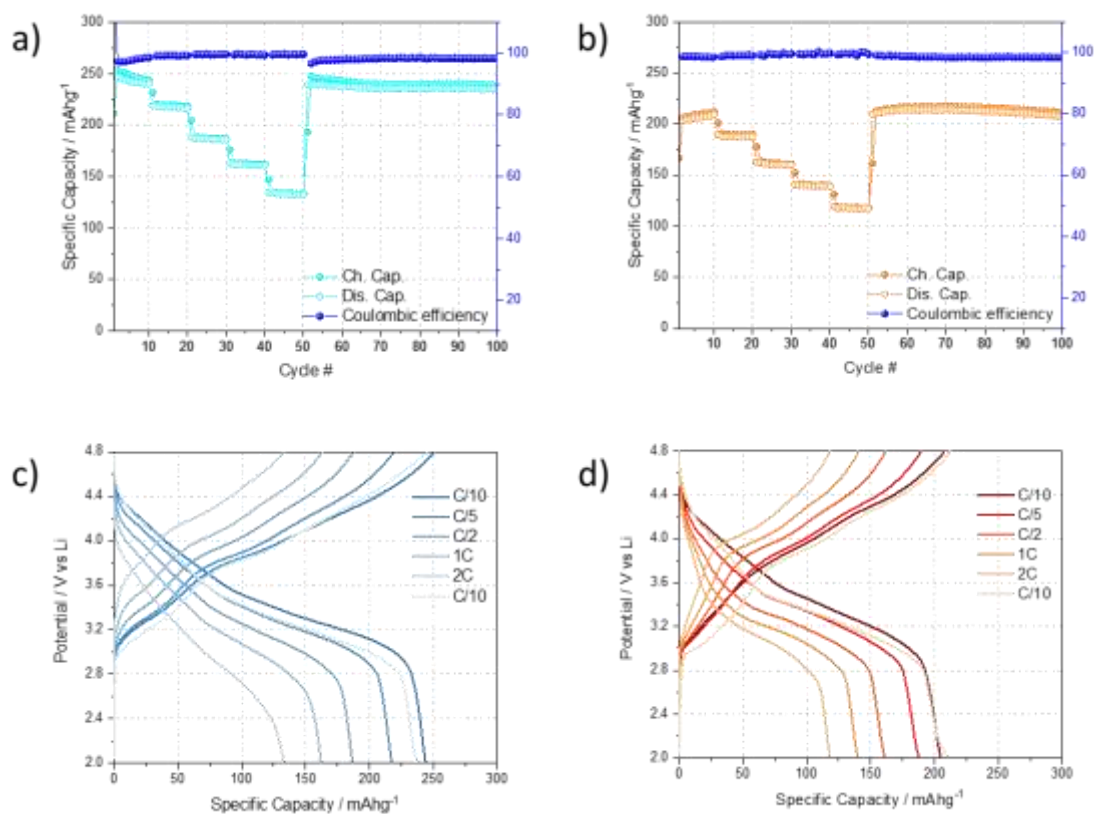


Figura 8. a-b) capacità specifica in funzione del numero dei cicli e c-d) profili di potenziale ottenuti ciclando i materiali sintetizzati tra 4.8-2V in cella a litio, aumentando il valore della corrente da C/10 a 2C, con 1C=380mA/g.

3.2.3 Conclusioni

Nella seconda parte, l'obiettivo è stato quello di ridurre il contenuto di nichel sintetizzando composti non stechiometrici. Una reazione di Self Combustion è stata utilizzata per la sintesi dei campioni LRLO_04 e LRLO_05. La diffrazione di raggi X ha mostrato campioni cristallini e con fase lamellare, nonostante il ridotto contenuto di nichel, e la fase è stata indicizzata nuovamente con l'ausilio di due composti di riferimento, nello specifico uno con struttura romboedrica e l'altro con struttura monoclinica. L'analisi morfologica di LRLO_04 mostra particelle di forma poliedrica e sferica con una dimensione compresa tra i 150 e 200 nm, mentre il campione LRLO_05 è composto da agglomerati di particelle dalla forma e dimensione irregolari.

I campioni sono stati testati attraverso ciclazioni galvanostatiche per valutare le performance in cella a litio. Dopo il primo ciclo, entrambi i materiali mostrano un andamento attivato che porta la capacità specifica a valori superiori ai 200 mAh/g. Mentre la capacità di LRLO_04 si stabilizza dopo i primi cicli ad un valore di 240 mAh/g, questo andamento attivato è presente in tutta la ciclazione di LRLO_05 fino a raggiungere una capacità di 230 mAh/g. Applicando una procedura a diversi regimi di corrente, da C/10 a 2C, si nota come i materiali siano in grado di riacquistare la capacità iniziale e mantenerla per diversi cicli. Questo ci suggerisce che la struttura dei materiali non viene degradata dall'utilizzo delle alte correnti.

3.3 Confronto con i risultati ottenuti l'anno precedente

Nel rapporto tecnico precedente, il lavoro si era focalizzato sullo studio di materiali composti "Li-rich" del tipo lamellare-spinello con formula generale $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_4$. Partendo dalla fase spinello pura, era stata aumentata la quantità di materiale lamellare fino ad ottenere quattro diversi materiali composti, nello specifico con $x=0, 0.25, 0.5$ e 0.75 . Come ampiamente descritto nel precedente rapporto tecnico, il materiale che ha mostrato le migliori prestazioni elettrochimiche è stato quello con l'aggiunta di un 25% di fase lamellare, $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Il confronto tra questo composito lamellare-spinello e quelli lamellari sintetizzati in questo lavoro rivela delle sostanziali differenze sia dal punto di vista strutturale sia dal punto di vista elettrochimico. In [figura 9a](#), è stato riportato il diffrattogramma ottenuto per il campione $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, confrontato con due pattern di riferimento, Li_2MnO_3 (PDF Card: 01-084-1634) e $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (PDF Card: 01-080-2162). Il materiale mostra i picchi caratteristici della fase spinello con gruppo spaziale Fd-3m, ma anche quelli associati alla fase monoclina Li_2MnO_3 (C2/m). Come è evidente dal paragone con le [figure 1 e 5](#), i diffrattogrammi dei campioni LRLO non mostrano alcun picco associato alla fase spinello, al contrario la loro fase principale può essere associata ad un sistema cristallino romboedrico, R-3m. Si può anche notare che sia gli LRLO che il composito lamellare-spinello possiedono picchi caratteristici della fase monoclina C2/m nell'intervallo 20° - 30° , ma l'intensità e la forma sono completamente differenti. Nel campione $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, questi picchi sono molto intensi e ben definiti mentre al contrario negli LRLO sono poco intensi e molto più allargati.

La morfologia di $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ è stata studiata attraverso microscopio elettronico a scansione e non mostra particolari differenze con i composti LRLO. Probabilmente, l'utilizzo della stessa procedura di sintesi ha portato alla formazione di particelle molto simili di forma poliedrica, come si può vedere nelle [figure 2, 6 e 9b](#).

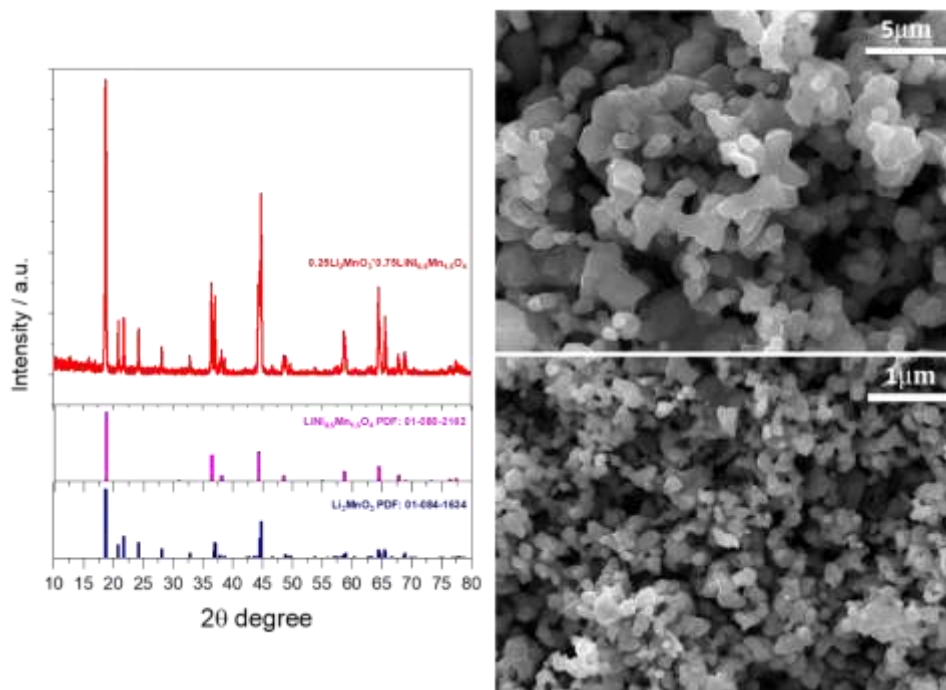


Figura 9. a) Pattern di diffrazione e b) immagini SEM ottenuti per il materiale $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Dall'altra parte i composti LRLO hanno delle proprietà elettrochimiche completamente differenti. Nella [figura 10](#) è stata riportata la ciclazione galvanostatica di $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in una finestra di potenziale compresa tra 4.8-2V. Il materiale è in grado di scambiare una capacità specifica superiore ai 175 mAh/g nei primi cicli, stabilizzandosi intorno ai 165 mAh/g per i successivi 80 cicli. È evidente come in generale i materiali a struttura lamellare/lamellare siano in grado di scambiare una capacità superiore in celle al litio.

Confrontando in particolare con il campione LRLO_05, in cui il cobalto è stato completamente sostituito, possiamo vedere dalla [figura 7b](#) che la capacità specifica è 185 mAh/g nel primo ciclo e successivamente raggiungere una capacità di 231 mAh/g dopo 100 cicli.

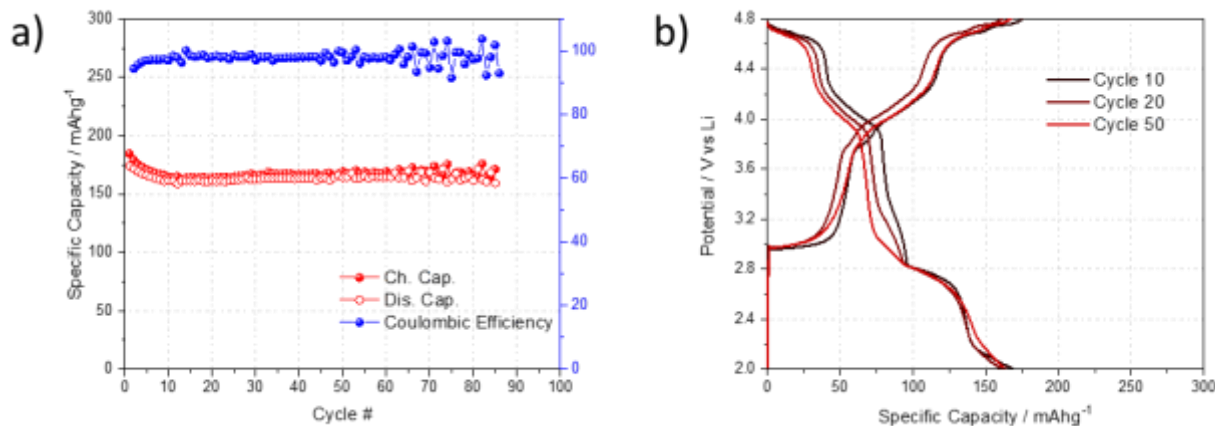


Figura 10. a) capacità specifica in funzione del numero dei cicli e b) profili di potenziale di $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

Anche i profili di potenziale riportati in [figura 10b](#) mostrano dei processi diversi rispetto ai campioni LRLO. Infatti, durante la carica, abbiamo un plateau corrispondente al processo redox della coppia $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ sotto i 3V vs Li/Li⁺. Mentre a potenziali maggiori di 4.5V, interviene un ulteriore processo associato alla redox del $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ visibile come un doppio plateau. Rispetto allo spinello puro, il processo a 4.7V può essere attribuito alla contemporanea ossidazione del $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ e alla redox anionica dell'ossigeno dovuta all'aggiunta di Li_2MnO_3 . Durante la scarica, è possibile notare gli stessi plateaux sopra 4.5V e intorno a 3V e un ulteriore processo intorno ai 2.7V associato anch'esso a un ulteriore riduzione del manganese.

Mentre successivamente al primo ciclo, i campioni LRLO mostrano solamente lunghe pendenze sia in carica che in scarica dove abbiamo la riduzione e l'ossidazione dei vari metalli, senza quindi la presenza di plateau ben definiti.

4 Conclusioni

La ricerca di nuovi materiali attivi da poter utilizzare all'interno di batterie agli ioni di litio è in costante crescita. Naturalmente, questi materiali devono soddisfare una serie di requisiti che riguardano sia le performance elettrochimiche ma anche la compatibilità ambientale e economica.

Questo progetto presenta uno studio di materiali lamellari a ridotto contenuto di cobalto e nichel, che possano rispondere a questi requisiti. La formula generale di questi materiali è $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ e tutti i campioni sono stati sintetizzati attraverso un processo Sol-Gel o una reazione di Self Combustion. Nella prima parte del lavoro, abbiamo sostituito il cobalto presente nella struttura con diverse percentuali di manganese e nichel, ottenendo LRLO_01, LRLO_02 e LRLO_03. Nella seconda parte invece, mantenendo costanti le percentuali di manganese e cobalto presenti nei campioni LRLO_02 e LRLO_03, abbiamo ridotto il contenuto di nichel, ottenendo i composti non stechiometrici LRLO_04 e LRLO_05. Tutti i campioni sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale e morfologico e, infine, ne sono state valutate le prestazioni elettrochimiche in cella a litio.

La diffrazione di raggi X ha mostrato la presenza della fase ricercata per tutti i materiali, confrontandola successivamente con una cella romboedrica e una cella monoclinica. La fase principale è stata indicizzata con una struttura romboedrica, mentre la presenza di alcuni picchi nella regione compresa tra 20° e 30° suggerisce un ordine cationico tra il litio e gli altri metalli all'interno degli strati dei metalli di transizione. Questi picchi sono stati indicizzati con una struttura monoclinica. Dall'altro lato, l'analisi morfologica condotta attraverso microscopia elettronica a scansione mostra particelle principalmente di forma poliedrica e con dimensioni variabili nei diversi campioni.

Le performance elettrochimiche sono state investigate in celle al litio in un intervallo compreso tra 2-4.8V, utilizzando un galvanostato multicanale. Una prima analisi è stata effettuata con ciclazione galvanostatica ad una C-rate di C/10 (38 mA/g), dove, in generale, i materiali LRLO sono in grado di scambiare alte capacità specifiche, superiori ai 200 mAh/g.

In particolare, è stato osservato che la capacità specifica tende a diminuire quando il cobalto viene sostituito all'interno della struttura, seguendo l'andamento $Cap_{LRLO_01} > Cap_{LRLO_02} > Cap_{LRLO_03}$. Il campione LRLO_03 mostra un'attività elettrochimica sensibilmente ridotta rispetto a LRLO_01 e LRLO_02 e questo fenomeno è stato verificato anche attraverso un test di rate capability. Infatti, LRLO_03 diventa un materiale elettrochimicamente inattivo quando la corrente viene incrementata. La situazione appare differente quando il contenuto di nichel viene ridotto, campioni LRLO_04 e LRLO_05, lasciando inalterati le concentrazioni di manganese e cobalto. Entrambi questi materiali mostrano un andamento attivato durante la ciclazione galvanostatica, raggiungendo capacità specifiche di 240 e 230 mAh/g, rispettivamente, per LRLO_04 e LRLO_05. È molto interessante notare come le performance elettrochimiche di LRLO_05 e LRLO_03 siano molto differenti, nonostante il cobalto sia stato rimosso completamente da entrambi i materiali. Inoltre, LRLO_04 e LRLO_05 sono anche in grado di sostenere le alte correnti, come mostrato nel test di rate capability, dove riacquistano i valori iniziali di capacità quando la corrente è riportata ad un valore di C/10. Il campione LRLO_05 non solo possiede un'elevata capacità specifica ma mostra anche un miglioramento nella stabilità durante la ciclazione galvanostatica, rispetto al campione ricco di cobalto LRLO_01. Osservando i profili di potenziale di questi due materiali, abbiamo potuto notare anche come il decadimento del voltaggio in LRLO_05 sia diminuito rispetto a LRLO_01. Questo ha permesso di ottenere una maggiore stabilità durante la ciclazione, senza la costante perdita in capacità evidenziata da LRLO_01.

In conclusione, durante questo studio il cobalto è stato rimosso efficacemente dalla struttura e contemporaneamente è stato ridotto anche il contenuto di nichel, ottenendo un materiale con formula $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.12}O_2$ (LRLO_05). Non solo il materiale si presenta più eco-friendly ed economico, ma possiede anche prestazioni elettrochimiche superiori in termini di capacità e stabilità durante la lunga ciclazione. Inoltre, $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.12}O_2$ (LRLO_05) ha mostrato miglioramenti anche rispetto ai materiali Li-rich composti lamellari/spinello studiati l'anno precedente.

Per questo motivo, l'attività che verrà portata avanti durante il terzo anno, si è scelto di studiare in maniera più approfondita il materiale LRLO_05.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, and D. Aurbach, "A review of advanced and practical lithium battery materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 27, pp. 9938–9954, Jul. 2011.
- [2] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9. Elsevier, pp. 2419–2430, 01-May-2010.
- [3] D. Larcher and J. M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage," *Nature Chemistry*, vol. 7, no. 1. Nature Publishing Group, pp. 19–29, Jan-2015.
- [4] J. Wang, X. He, E. Paillard, N. Laszczynski, J. Li, and S. Passerini, "Lithium- and Manganese-Rich Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 21, Nov. 2016.
- [5] F. A. Susai *et al.*, "Horizons for Li-Ion Batteries Relevant to Electro-Mobility: High-Specific-Energy Cathodes and Chemically Active Separators," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 41. Wiley-VCH Verlag, Oct-2018.
- [6] H. Yu and H. Zhou, "High-energy cathode materials (Li_2MnO_3 -LiMO₂) for lithium-ion batteries," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 8. pp. 1268–1280, Apr-2013.
- [7] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, and S. A. Hackney, "Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 23, pp. 2257–2267, Jun. 2005.
- [8] M. Saubanère, E. McCalla, J. M. Tarascon, and M. L. Doublet, "The intriguing question of anionic redox

- in high-energy density cathodes for Li-ion batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 984–991, Mar. 2016.
- [9] B. Strehle *et al.*, "The Role of Oxygen Release from Li- and Mn-Rich Layered Oxides during the First Cycles Investigated by On-Line Electrochemical Mass Spectrometry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 2, pp. A400–A406, 2017.
- [10] S. Muhammad *et al.*, "Evidence of reversible oxygen participation in anomalously high capacity Li- and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 21, pp. 172–184, Mar. 2016.
- [11] J. Zheng *et al.*, "Li- and Mn-Rich Cathode Materials: Challenges to Commercialization," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 6, 2017.
- [12] S. Dou, "Review and prospect of layered lithium nichel manganese oxide as cathode materials for Li-ion batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, no. 4, pp. 911–926, Apr-2013.
- [13] M. Gu *et al.*, "Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-Ion batteries," *ACS Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 760–767, Jan. 2013.
- [14] M. Sathiya *et al.*, "Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 230–238, 2015.
- [15] H. Pan *et al.*, "Li- and Mn-rich layered oxide cathode materials for lithium-ion batteries: A review from fundamentals to research progress and applications," *Molecular Systems Design and Engineering*, vol. 3, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 748–803, Oct-2018.
- [16] S. Ahmed, P. A. Nelson, K. G. Gallagher, N. Susarla, and D. W. Dees, "Cost and energy demand of producing nichel manganese cobalt cathode material for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 733–740, 2017.
- [17] S. K. Martha *et al.*, "A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds," *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 248–255, Apr. 2009.
- [18] M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, and S. A. Hackney, "Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes (M = Mn, Ni, Co) for lithium batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 9, pp. 1531–1538, Sep. 2006.
- [19] R. Jung, M. Metzger, F. Maglia, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, "Oxygen Release and Its Effect on the Cycling Stability of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Cathode Materials for Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 7, pp. A1361–A1377, 2017.