



Ricerca di Sistema elettrico

## Sintesi e caratterizzazione di diversi materiali della famiglia $P2\text{-NaLi}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_\delta$

F. Bozza, L. Della Seta, P. Gislou, C. Paoletti, P.P. Prosini

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI DIVERSI MATERIALI DELLA FAMIGLIA  $P2-NALi_xNi_yMn_{1-y}O_\Delta$   
F. Bozza, L. Della Seta, P. Gislou, C. Paoletti, P.P. Prosini

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

Work package: WP1 Accumulo Elettrochimico

Linea di attività 1-16: *Sintesi di materiali attivi come catodi in batterie sodio-ione 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dott. Pier Paolo Prosini ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SINTESI DI NUOVI MATERIALI DI FORMULA $NA_x[Li_yNi_zMn_{(w-y-z)}]O_\delta$ .....	7
2.1 NUOVI MATERIALI DI FORMULA $NA_x[Li_yNi_zMn_{(w-y-z)}]O_\delta$ CON RAPPORTO $Mn/Ni > 2$ , $w = 1$ E $\delta = 2$ . ....	7
2.2 NUOVI MATERIALI DI FORMULA $NA_x[Li_yNi_zMn_{(1-y-z)}]O_\delta$ .....	8
2.3 NUOVI MATERIALI DI FORMULA $NA_x[Li_yNi_zMn_{(w-y-z)}]O_2$ .....	9
3 MATERIALI OTTENUTI DA SINTESI “SINGLE-STEP” .....	9
3.1 SINTESI DEI MATERIALI.....	9
3.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA, STRUTTURALE E CHIMICA DEI MATERIALI OTTENUTI PER REAZIONE “SINGLE-STEP” .....	12
3.2.1 <i>Analisi SEM e EDS</i> .....	12
3.2.2 <i>Analisi diffrattometrica a raggi X</i> .....	14
3.3 PREPARATIVA E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLE CELLE DA MATERIALI “SINGLE-STEP” .....	20
3.3.1 <i>Cicli elettrochimici sulle celle realizzate con materiali non ottimizzati</i> .....	21
4 OTTIMIZZAZIONE DELLA SINTESI ALLO STATO SOLIDO DI CATODI LAMELLARI DI CLASSE $NA_xLi_yNi_zMn_{w-y-z}O_\Delta$ .....	26
4.1 MATERIALI E METODI .....	26
4.2 SINTESI ALLO STATO SOLIDO DI $NA_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2$ : ANALISI DEI PARAMETRI DI PROCESSO.....	27
4.2.1 <i>Effetto della temperatura di calcinazione sulla fase cristallografica di <math>Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2</math></i> .....	28
4.2.2 <i>Stato di compattezza in forma di polvere o pasticca di <math>Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2</math> durante calcinazione</i> .....	31
4.2.3 <i>Controllo della reattività di <math>Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2</math> con l’umidità atmosferica</i> .....	32
4.3 ANALISI MORFOLOGICA E COMPOSIZIONALE DI $NA_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2$ .....	34
4.4 PROVE ELETTROCHIMICHE .....	35
5 CONCLUSIONI.....	39
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	39
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	40

## Sommario

Composti di formula generale  $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}]\text{O}_\delta$ , ottenuti variando opportunamente la stechiometria del composto già studiato nell'annualità precedente, di formula  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ , sono stati sintetizzati, caratterizzati e utilizzati come materiale attivo nella preparazione di catodi per celle a ioni sodio.

Tali materiali, sulla base di uno studio teorico, potevano permettere di raggiungere una capacità specifica di cella fino a circa  $160 \text{ mAhg}^{-1}$ . Per la sintesi è stato utilizzato un processo termico a singolo step di temperatura. Avendo ottenuto risultati inferiori alle attese, in termini di capacità specifica delle celle, e avendo la caratterizzazione morfologica e diffrattometrica a raggi X evidenziato che la fase formata non era uniforme, sono stati studiati in dettaglio quali fattori influissero sulla formazione del composto, in modo da capire verso quale direzione muoversi ed in quale misura.

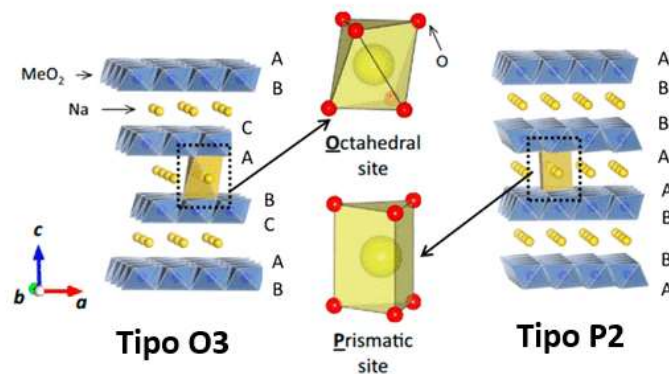
I parametri del processo di sintesi che hanno dimostrato di influire sulla qualità della fase sintetizzata sono: (1) la temperatura di sintesi, (2) lo stato di compattezza del materiale durante la calcinazione (calcinato in forma di polvere o compresso in pasticca) e (3) la reattività del materiale con l'umidità.

I materiali ottenuti ottimizzando il processo di sintesi sono stati testati come materiali attivi nella preparazione di catodi per celle a ioni sodio. Il processo di ottimizzazione della sintesi ha portato a incrementare in modo significativo la capacità specifica delle celle. Celle elettrochimiche hanno fornito una capacità di scarica di  $110 \text{ mAhg}^{-1}$  con catodi a base di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  e  $117 \text{ mAhg}^{-1}$  con catodi a base di  $\text{Na}_{0.97}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ ; in generale tutte le celle hanno mostrato una buona ciclabilità.

## 1 Introduzione

L'ossido stratificato di tipo P2 e formula  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  ha attirato grande attenzione come catodo per batterie sodio ione in considerazione delle sue prestazioni elettrochimiche. Il  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  presenta un'elevata tensione operativa ( $\sim 3.8$  V) e un'elevata capacità ( $\sim 173$  mAhg<sup>-1</sup>), che gli consentono di avere una delle più alte densità energetiche tra gli ossidi stratificati di metalli di transizione [1]. A differenza della maggior parte degli ossidi stratificati a base di sodio che presentano un forte carattere igroscopico, il  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  è stabile all'atmosfera ambiente. Ciò consente una facile manipolazione del materiale nella produzione, che può essere realizzata tramite un processo di sinterizzazione seguito da un raffreddamento naturale in aria. Altri ossidi di tipo P2 devono essere protetti immediatamente dopo la procedura di sinterizzazione ad alta temperatura (in genere 850-950 °C), poiché la fase P2 non è stabile durante il processo di raffreddamento lento; l'operazione di raffreddamento potrebbe rivelarsi compromettente per preservare le qualità del materiale e difficile da gestire. Questo fa del  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  uno dei candidati catodici più promettenti per l'applicazione pratica in batterie sodio ione ad alta energia. La struttura degli ossidi di metalli di transizione stratificati dipende sia dall'ordinamento di accatastamento dell'ossigeno sia dai siti occupati dagli ioni sodio. Le strutture più comuni sono indicate con i simboli P2 e O3, così come descritte da C. Delmas nei primi anni 1980 [2]. Le lettere "P" e "O" rappresentano l'ambiente di coordinamento del metallo alcalino, "prismatico" e "ottaedrico", rispettivamente. I numeri "2" e "3" sono il numero di strati di metallo di transizione (MT) nell'unità di ripetizione di sovrapposizione.

Un'illustrazione schematica delle strutture cristalline di P2 e O3 in  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  è illustrata nella Figura 1.  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  è un ossido stratificato di tipo P2 ed è costituito da fogli di ottaedrici di  $\text{MeO}_6$  con ioni sodio inseriti tra loro. Tutti gli ioni sodio risiedono in siti prismatici e gli ossigeni sono impilati in modo "ABBA". Nella struttura O3, gli ioni sodio si trovano in punti ottaedrici tra gli strati MT e la disposizione degli atomi di ossigeno è "ABCABC".



**Figura 1. Schema delle strutture cristalline di  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  tipo O3 e tipo P2.**

La fase P2 mostra comunemente una transizione  $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$  (o  $\text{P2} \rightarrow \text{P3}$ ) durante l'estrazione elettrochimica del sodio. Questa transizione non sarebbe possibile a temperatura ambiente poiché le transizioni di fase da P2 a O3 (o P3) richiedono la rottura dei legami Me-O e si verificano solo a temperature elevate. Al contrario,  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$  di tipo O3, quando sottoposto a ciclagioni elettrochimiche, subisce complesse transizioni di fase del tipo  $\text{O3} \rightarrow \text{P3} \rightarrow \text{O}'3 \rightarrow \text{P}'3$  che si svolgono a temperatura ambiente senza necessità di rompere i legami Me-O. Pertanto, durante il processo elettrochimico di carica / scarica, la struttura della fase P2 risulta più stabile di quella della fase O3. Inoltre, la struttura P2 offre percorsi di diffusione molto ampi per gli ioni sodio da cui ne consegue prestazioni in potenza superiori rispetto agli analoghi di tipo O3 [3].

Durante il processo di carica, l'ossido P2 subisce una trasformazione di fase, accompagnata dall'estrazione di  $\text{Na}^+$ . La struttura P2 incontaminata persiste fino a quando  $x$  diminuisce a  $\sim 1/3$  (corrispondente ad una tensione di carica di  $\sim 4.2$  V), a quel punto iniziano a comparire difetti di impilamento di tipo O2 a causa dello scorrimento degli strati di ossigeno. Un'ulteriore riduzione del contenuto di sodio a  $x < 1/3$  porta alla coesistenza delle fasi P2 e O2. La trasformazione  $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$  durante l'estrazione di  $\text{Na}^+$  è coerente con le aspettative basate sull'energia di formazione calcolata sulla base di considerazioni teoriche [4].

Quando sottoposto a cicli di carica e scarica elettrochimica si nota una marcata perdita di capacità con il progredire della ciclazione, sebbene la trasformazione strutturale sia inizialmente reversibile. Questo comportamento è stato messo in relazione con la trasformazione strutturale  $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$  che potrebbe provocare un grave degrado strutturale nel materiale, che subirebbe anche transizioni di fasi che si instaurano tramite formazione di sovrastrutture ordinate e che coinvolgono il rapporto tra i siti occupati dal sodio e quelli vacanti. L'ordinamento di ioni sodio/vacanze assume un particolare rilievo negli ossidi stratificati a base di sodio a causa della forte repulsione tra gli ioni sodio nello strato occupato da questi ioni, posti alternativamente agli strati occupati dai MT. La formazione di sovrastrutture ordinate è dannosa per le proprietà elettrochimiche perché le sovrastrutture abbassano il coefficiente di diffusione degli ioni sodio riducendo la loro capacità di trasporto. Un altro problema che si incontra lavorando ad alta tensione di lavoro è la decomposizione degli elettroliti, che è responsabile delle scarse prestazioni osservate durante la ciclazione del materiale. Durante il processo di carica viene ossidato solo il  $\text{Ni}^{2+}$ , mentre sia  $\text{Ni}^{n+}$  che  $\text{Mn}^{4+}$  possono essere ridotti durante la scarica quando la tensione di cella è portata a 1,6 V vs. sodio. La riduzione del  $\text{Mn}^{4+}$  contribuisce alla capacità esibita dal materiale e questo determina un aumento della capacità registrata durante la scarica; tuttavia, la reazione redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  determina anche una stabilità ciclica insoddisfacente a causa dell'effetto Jahn-Teller che determina la dissoluzione degli ioni  $\text{Mn}^{3+}$  nell'elettrolita. Sulla base della discussione di cui sopra, le prestazioni elettrochimiche di  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  possono essere migliorate (1) sopprimendo la trasformazione strutturale  $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$ , (2) aumentando il rapporto ioni sodio/vacanze, (3) evitando o riducendo la partecipazione della coppia redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  e (4) inibendo la decomposizione dell'elettrolita. Diversi approcci sono stati proposti per migliorare le prestazioni di stoccaggio dei composti di tipo P2 e formula generale  $\text{Na}_x\text{MeO}_2$ . La sostituzione del sodio con ioni alcalini (litio) o con ioni alcalino terrosi (magnesio) è stata una delle tecniche di stabilizzazione della struttura maggiormente studiate. Infatti, è generalmente riconosciuto che gli ioni litio utilizzati come droganti occupano preferibilmente gli strati destinati ai MT, poiché i siti presenti negli strati sodio sono troppo grandi per consentire agli ioni litio di permanervi stabilmente. La presenza di ioni litio porta alla perdita della possibilità di transizione di fase, migliorando così la stabilità strutturale [5, 6, 7].

È interessante notare come i profili di tensione gradualmente si trasformano in curve di carica/scarica prive di plateau dopo l'introduzione di Li, indicando che il meccanismo di reazione cambia da una serie di reazioni di transizione di fase a comportamenti simili a soluzioni solide. Inoltre, il litio posizionato negli strati occupati dai MT stabilizza la struttura P2 su una vasta gamma di concentrazioni di sodio. Ad esempio, la struttura P2 di  $\text{Na}_{0.80}[\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$  può essere mantenuta per tutto il processo di carica/scarica nell'intervallo di tensione 2,0–4,4 V con la sola variazione dei parametri reticolari. Si ritiene che la funzione del litio nella stabilizzazione della struttura sia strettamente correlata ad una migrazione di ioni litio dallo strato MT allo strato sodio che avviene solo ad alta tensione di carica. Gli ioni di litio elettropositivi che migrano verso gli strati sodio ad alta tensione sono in grado di tenere uniti gli strati MT adiacenti, inibendo così lo scorrimento dello strato di ossigeno e la trasformazione di fase [8]. Di conseguenza, il doping con il litio sopprime in gran parte la perdita di capacità durante la ciclazione.

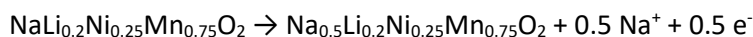
Sulla base di queste nozioni, nelle annualità precedenti del PAR, era stato sintetizzato un materiale di formula  $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  per essere utilizzato come catodo per batterie sodio ione: il materiale aveva una struttura stratificata di tipo P2. Parte del sodio era stato sostituito con il litio per aumentarne la stabilità strutturale. Sempre per aumentare la stabilità strutturale il sodio era stato aumentato oltre il rapporto stechiometrico. Infatti, era stato reputato che il contenuto di sodio rappresenta un fattore chiave nella stabilità strutturale degli ossidi di sodio stratificati di tipo P2. Gli ioni sodio posti tra gli strati  $\text{TMO}_2$  fungono

da schermo, proteggendo le repulsioni elettrostatiche che si instaurano tra gli strati  $\text{TMO}_2$ . Durante il processo di carica l'estrazione degli ioni sodio determinerà una riduzione della schermatura, favorendo lo scorrimento delle lastre  $\text{TMO}_2$ , promuovendo la transizione strutturale  $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$ . Pertanto, se il materiale di partenza presenta una quantità maggiore di sodio (oltre quella stechiometrica) al termine della carica rimarrà una certa quantità di sodio all'interno della struttura in grado di garantire la stabilità strutturale della fase P2. Pertanto, in precedenza era stato sviluppato un materiale P2 con elevato contenuto di Na, in modo tale da trattenere più  $\text{Na}^+$  negli strati  $\text{NaO}_2$  per impedire la transizione della struttura [9]. Le prove in cella condotte avevano mostrato che il materiale, pur se in grado di intercalare reversibilmente ioni sodio, presentava una capacità specifica inferiore a quella teorica. Quello che preoccupava di più era però scarsa ciclabilità. Infatti, dopo solo pochi cicli, si verificavano delle instabilità che riducevano la capacità di accumulare carica, diminuendo l'efficienza Coulombica. Nel primo anno del PTR sono stati investigati alcuni fattori che si era ipotizzato potessero essere responsabili di questa instabilità. In particolare, sono stati analizzati gli effetti della dimensione delle particelle, della presenza di ossigeno e del portacorrente di acciaio. Un fattore determinante nel migliorare la vita ciclica del materiale è stato individuato nel contatto dell'acciaio della coin cell con il catodo. Celle realizzate con il medesimo materiale ma incapsulate in coin cell con acciaio rivestito di alluminio hanno ciclato per oltre un mese senza degradazione della capacità (le celle sono ancora sotto sperimentazione). La capacità specifica del materiale di formula  $\text{Li}_{0.2}\text{NaNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ , espressa in  $\text{mAh g}^{-1}$  può essere calcolata con la formula:

$$C_s = n/PM * F/3600 * 1000 \quad [1]$$

dove  $n$  è il numero di elettroni scambiato per mole di materiale,  $PM$  è il peso molecolare del materiale (112.24 UMA),  $F$  è la costante di Faraday ( $96486 \text{ Q mole}^{-1}$ ), 3600 sono il numero di secondi contenuti in un'ora e 1000 è il coefficiente che permette di calcolare il valore in mAh.

Considerando che il processo di intercalazione coinvolge circa 0.5 moli di sodio per mole di materiale secondo la reazione:



avremo che la capacità specifica è pari a:

$$C_s = 0.5/112.24 * 96486/3600 * 1000 = 119.4 \text{ mAh g}^{-1}$$

Al fine di raggiungere sia un'alta densità di energia che una stabilità strutturale, la stechiometria dei catodi di tipo P2 sostituiti con litio può essere ulteriormente ottimizzata. Nel corso dell'annualità 2020, sono stati sintetizzati e testati materiali a stechiometria  $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(w-y-z)}]\text{O}_\delta$  (con  $0 < x, y, z < 1$ ) per la progettazione di materiali catodici a maggiore densità energetica.

## 2 Sintesi di nuovi materiali di formula $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(w-y-z)}]\text{O}_\delta$

### 2.1 NUOVI MATERIALI DI FORMULA $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(w-y-z)}]\text{O}_\delta$ con rapporto Mn/nichel > 2, $w=1$ e $\delta=2$ .

Fanno parte di questo gruppo una serie di composti stechiometrici in cui il numero dei metalli nello strato MT è uguale a 1 ( $w=1$ ) e il numero di ossigeni è esattamente uguale al doppio della somma del numero di ossidazione di tutti i metalli presenti nel composto ( $\delta=2$ ). Rispetto al materiale di formula  $\text{Na}_{1.0}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintetizzato in precedenza, è necessario diminuire la concentrazione di ioni sodio nella struttura in quanto l'eccesso di sodio rispetto al valore stechiometrico  $\text{Na}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  (inizialmente posto uguale a 1 per cercare di mantenere la fase P2 fino alla fine della carica) può essere svantaggioso in termini di densità di energia. Infatti, la concentrazione di sodio nel materiale non dovrebbe essere inferiore a 1.0 per unità di formula per prevenire l'occupazione simultanea dei siti per il sodio prossimi a quello più



vicino già occupato, che risulterebbe estremamente sfavorevole [10, 11, 12] (eq. 1). Secondo, un'alta percentuale di nichel-ioni nello strato occupati dai metalli di transizione (MT) è essenziale per fornire abbastanza elettroni attraverso la reazione di ossidazione del  $Ni^{2+}$  a  $Ni^{4+}$ , responsabile dei processi elettrochimici che avvengono ad alta tensione. In terzo luogo, il rapporto nichel-manganese influenza in modo significativo la composizione della fase del prodotto sintetizzato. Il rapporto più alto che possiamo ottenere è pari a 1:2 (eq. 2); un ulteriore aumento della concentrazione di ioni di nichel porterebbe alla formazione di impurità, tra cui ossidi di metalli di transizione o fasi O3. In quarto luogo, deve essere preso in giusta considerazione il bilancio di carica complessivo del composto. Da quanto detto e considerando le relazioni algebriche che intercorrono tra x, y e z (eq. 3) e i fattori stechiometrici nella formula  $O_2$  di  $Na_x[Li_yNi_zMn_{(1-y-z)}]$  (eq. 4) le condizioni che devono essere soddisfatte sono:

$$x < 1,0 \quad (1)$$

$$1 - y - z > 2z \quad (2)$$

$$0 < x, y, z < 1 \quad (3)$$

$$x + y + 2z + 4(1 - y - z) = 4 \quad (4)$$

Esistono differenti composizioni che soddisfano tutte le condizioni di cui sopra. Tra tutte queste combinazioni andremo ad esplorarne tre in particolare (riportate in tabella 1) in grado di erogare teoricamente una capacità specifica superiore ai 140 mAh  $g^{-1}$  e che presentano un crescente contenuto di sodio.

In questo caso la capacità specifica teorica del materiale di formula  $Na_xLi_yNi_zMn_{w-y-z}O_\delta$ , espressa in mAh  $g^{-1}$  sarà calcolata con la formula [1] considerando che il processo di intercalazione coinvolge circa 0.5 moli di sodio per mole di materiale, ma che il numero di elettroni sarà limitato dagli atomi di nichel stechiometrici, ottenendo i valori di capacità specifica riportati in Tabella 1.

**Tabella 1. Composizioni del composto di formula  $Na_x[Li_yNi_zMn_{(1-y-z)}]O_2$  per le quali il rapporto molare Mn/nichel > 2.**

Materiale	x (Na)	z (Ni)	(1-y-z) (Mn)	y (Li)	$\delta$ (O)	PM(UMA)	Capacità Specifica Teorica (mAh $g^{-1}$ )
<b>1</b>	0.84	0.27	0.63	0.10	2	102.4696	141.24
<b>2</b>	0.9	0.30	0.60	0.10	2	103.9616	154.68
<b>3</b>	0.97	0.29	0.58	0.13	2	104.0952	149.33

## 2.2 NUOVI MATERIALI DI FORMULA $Na_x[Li_yNi_zMn_{(1-y-z)}]O_\delta$

Gli ossidi stratificati potrebbero essere prodotti anche con una stechiometria difettiva. In questo caso abbiamo posto un limite relativo all'ossigeno che potrebbe essere sovra- o sotto-stechiometrico e pari a  $4 \pm 2.5\%$ . L'equazione 4 diventa pertanto:

$$3.95 < x + y + 2z + 4(1 - y - z) < 4.05 \quad (5)$$

Nella Tabella 2 si riportano alcune composizioni a diversa concentrazione di sodio con capacità specifica superiore ai 150 mAh  $g^{-1}$ .



**Tabella 2. Composizioni del composto di formula  $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}]\text{O}_{\delta}$  con capacità superiore ai 150 mAh $g^{-1}$ .**

Materiale	x (Na)	z (Ni)	(1-y-z) (Mn)	y (Li)	$\delta$ (O)	PM(UMA)	Capacità teorica (mAh $g^{-1}$ )
4	0.76	0.28	0.62	0.10	1.95	99.86797	150.29
5	0.80	0.30	0.60	0.10	1.95	100.8627	159.43
6	0.85	0.30	0.60	0.10	1.975	102.4122	157.02

### 2.3 NUOVI MATERIALI DI FORMULA $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(w-y-z)}]\text{O}_2$

In questo ultimo caso abbiamo considerato ossidi stratificati con difetti presenti nello strato MT. Il limite relativo allo strato MT è stato pari a  $1 \pm 2.5\%$ . L'equazione 4 diventa pertanto:

$$x + y + 2z + 4(1 \pm 0.25 - y - z) = 4 \quad (6)$$

Anche in questo caso esistono innumerevoli composizioni che soddisfano la condizione di cui sopra ed alcune delle quali hanno una capacità specifica superiore ai 150 mAh  $g^{-1}$ . Nella Tabella 3 si riportano alcune composizioni a diversa concentrazione di sodio.

**Tabella 3. Composizioni del composto di formula  $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(w-y-z)}]\text{O}_{\delta}$  con capacità superiore ai 150 mAh  $g^{-1}$ .**

Materiale	x (Na)	z (Ni)	(1-y-z) (Mn)	y (Li)	$\delta$ (O)	PM(UMA)	Capacità teorica (mAh $g^{-1}$ )
7	0.72	0.29	0.65	0.10	1.04	101.9835	152.43
8	0.76	0.31	0.63	0.10	1.04	102.9781	161.36
9	0.93	0.29	0.58	0.17	1.04	103.4556	150.26

## 3 Materiali ottenuti da sintesi "single-step"

### 3.1 Sintesi dei materiali

La sintesi del  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_{\delta}$  è stata effettuata per reazione ad alta temperatura, condotta a partire da una miscela costituita dagli acetati idrati di litio biidrato ( $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  98%, SIGMA ALDRICH), di sodio triidrato ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  CARLO ERBA), di nickel tetraidrato ( $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  SIGMA ALDRICH) e di manganese tetraidrato ( $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  CARLO ERBA), in percentuale stechiometrica (fig.2).



**Figura 2. Gli acetati di sodio, nichel, litio e manganese dopo la pesatura; in primo piano la giara del mulino SPEX in cui sarà eseguito il ball milling**

La quantità di ogni acetato prevista per ottenere la stechiometria voluta è riportata in tabella 4; il peso della miscela ottenuta è di 6-7g.

La miscelazione degli acetati prima che siano sottoposti al trattamento termico è stata ottenuta o via macinazione con mulino ad alta energia (ball milling) o (per i materiali 1, 2 e 5) per miscelamento della soluzione ottenuta sciogliendoli in acqua demineralizzata, tipicamente 6-7mL, per mezzo di un'ancoretta magnetica. Questa seconda via è quella che sarà poi utilizzata nello scale-up ad alte quantità di materiale. Per distinguerli, i materiali ottenuti via ball milling hanno il nome seguito dal suffisso BM, quelli ottenuti via acqua hanno il nome seguito dal suffisso HO.

Gli acetati sono stati miscelati tramite ball milling ad alta energia utilizzando il mulino SPEX-8000M Mixer/Mill: la miscela viene versata nella giara del mulino con due biglie da 10 mm di diametro e fatta macinare per 1 h a 800 giri/minuto. Il materiale dopo il processo di macinazione ad alta energia si presenta come una sostanza gelatinosa di colore verde chiaro, con diverse gradazioni di colore e con diversa densità a seconda della stechiometria del materiale; la quantità di sostanza che si riesce a prelevare viene quindi posta in una navicella di allumina per essere trattata termicamente (fig.3).

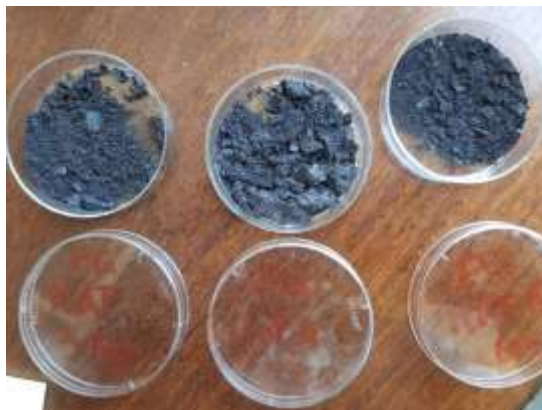
**Tabella 4. Peso in grammi di acetato per la sintesi della stechiometria di ciascun materiale.**

Materiale	Formula chimica	Na(CH <sub>3</sub> COO)·3H <sub>2</sub> O	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Li(CH <sub>3</sub> COO)·2H <sub>2</sub> O
		(PM=136.08)	(PM=248.84)	(PM=245.09)	(PM=102.02)
		(g)	(g)	(g)	(g)
0	Na <sub>1.0</sub> Li <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	2.721	1.244	2.757	0.408
1	Na <sub>0.84</sub> Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.27</sub> Mn <sub>0.63</sub> O <sub>2</sub>	2.286	1.344	3.088	0.204
2	Na <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> O <sub>2</sub>	2.449	1.493	2.941	0.204
3	Na <sub>0.97</sub> Li <sub>0.13</sub> Ni <sub>0.29</sub> Mn <sub>0.58</sub> O <sub>2</sub>	2.640	1.443	2.843	0.265
4	Na <sub>0.76</sub> Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.28</sub> Mn <sub>0.62</sub> O <sub>1.95</sub>	2.068	1.393	3.039	0.204
5	Na <sub>0.80</sub> Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.30</sub> Mn <sub>0.80</sub> O <sub>1.95</sub>	2.177	1.493	2.941	0.204
6	Na <sub>0.84</sub> Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.30</sub> Mn <sub>0.60</sub> O <sub>1.975</sub>	2.313	1.493	2.941	0.204
7	Na <sub>0.72</sub> Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.29</sub> Mn <sub>0.65</sub> O <sub>2</sub>	1.959	1.443	3.186	0.204
8	Na <sub>0.76</sub> Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.31</sub> Mn <sub>0.63</sub> O <sub>2</sub>	2.068	1.543	3.088	0.204
9	Na <sub>0.93</sub> Li <sub>0.17</sub> Ni <sub>0.29</sub> Mn <sub>0.58</sub> O <sub>2</sub>	2.531	1.443	2.843	0.347



**Figura 3. Tre diversi esempi di miscela di acetati precursori dopo il trattamento di ball milling, rispettivamente da sinistra il materiale 3, 4 e 5.**

Il processo termico che porta alla sintesi dell'ossido è il seguente: rampa di 5°C/min da temperatura ambiente a 100°C, plateau di temperatura di 1h a 100°C (deidratazione degli acetati), rampa di 0.5°C/min da 100°C a 800°C, plateau di temperatura di 4h a 800°C (sintesi ossido), rampa di 5°C/min da 800°C a temperatura ambiente. I risultati delle misure gravimetriche TGA eseguite nella passata annualità sugli acetati utilizzati per la sintesi avevano mostrato che questi perdono il loro contenuto di acqua tra 100 e 150°C e si dissociano completamente tra 300 e 400°C [13]. La polvere formatasi, di color marrone scuro/grigio scuro ha l'aspetto mostrato in fig.4. In fig.5 è mostrata la soluzione dei materiali 1HO e 2HO prima del trattamento termico di sintesi.



**Figura 4. Tre diversi esempi di ossido ottenuto, da sinistra a destra materiali 3, 4 e 5.**

Parte del gel rimane attaccato alle pareti della giara e delle biglie; la resa di ogni sintesi, calcolata supponendo che l'unica fase che si formi sia l'ossido di stechiometria desiderata, è compresa tra il 40% e il 60% (tab.5).

**Tabella 5. Resa percentuale ottenuta dalla sintesi dei materiali 0-9 BM.**

Materiale	Formula chimica	PM	Resa (%)
<b>0BM</b>	$\text{Na}_{1,0}\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$	112.2400	59.56
<b>1BM</b>	$\text{Na}_{0,84}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,27}\text{Mn}_{0,63}\text{O}_2$	102.4696	56.33
<b>2BM</b>	$\text{Na}_{0,9}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$	103.9616	80.62
<b>3BM</b>	$\text{Na}_{0,97}\text{Li}_{0,13}\text{Ni}_{0,29}\text{Mn}_{0,58}\text{O}_2$	104.0952	60.65
<b>4BM</b>	$\text{Na}_{0,76}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,62}\text{O}_{1,95}$	99.8680	62.91
<b>5BM</b>	$\text{Na}_{0,80}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{O}_{1,95}$	100.8627	53.47
<b>6BM</b>	$\text{Na}_{0,84}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,30}\text{Mn}_{0,60}\text{O}_{1,975}$	102.4122	53.96
<b>7BM</b>	$\text{Na}_{0,72}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,29}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_2$	101.9835	46.39
<b>8BM</b>	$\text{Na}_{0,76}\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,63}\text{O}_2$	102.9781	43.03
<b>9BM</b>	$\text{Na}_{0,93}\text{Li}_{0,17}\text{Ni}_{0,29}\text{Mn}_{0,58}\text{O}_2$	103.4556	37.85

La polvere viene macinata manualmente e caratterizzata cristallograficamente, morfologicamente e chimicamente con diffrazione a raggi X e analisi SEM/EDX.



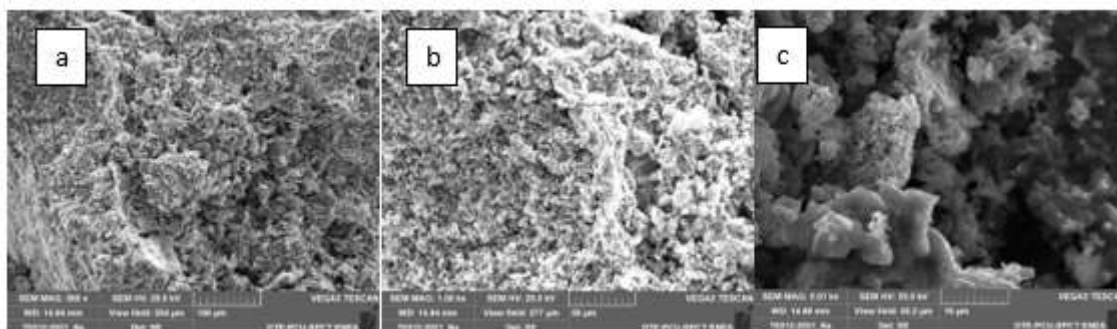
**Figura 5.** La miscela di acetati precursori dopo il miscelamento in soluzione acquosa, rispettivamente da sinistra il materiale 1 e 2.

### 3.2 Caratterizzazione morfologica, strutturale e chimica dei materiali ottenuti per reazione “single-step”

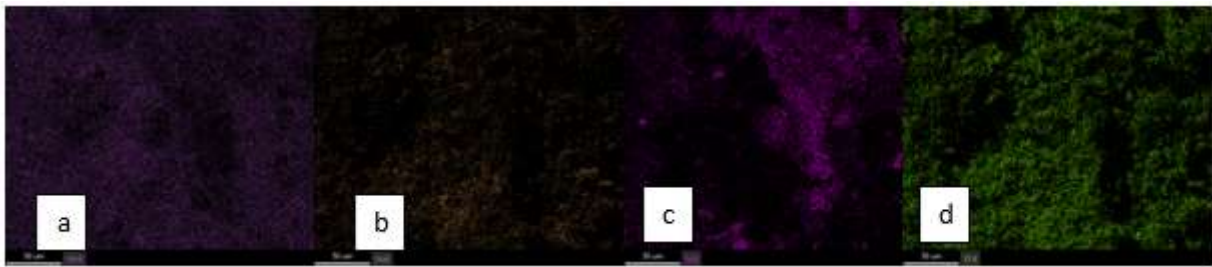
#### 3.2.1 Analisi SEM e EDS

I materiali sintetizzati sono stati analizzati tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando un Tescan Vega 3 con sorgente esaboruro di lantanio (LaB<sub>6</sub>) accoppiato ad un sistema di spettroscopia a raggi X EDAX–Element.

In generale tutte le polveri ottenute da sintesi non ottimizzate hanno mostrato una morfologia non uniforme. In fig.6 è mostrata l’immagine SEM della polvere del materiale OBM a tre diversi ingrandimenti, 500x (a), 1000x (b) e 5000x (c). La mappa della composizione elementare chimica acquisita con ingrandimento 1k, fig. 7, permette di evidenziare che, almeno sulla superficie della polvere, la diversa morfologia corrisponde ad un diverso composto chimico. In particolare, è evidente che accanto al composto desiderato si sia formato un composto ricco di nichel, molto probabilmente ossido di nichel, in corrispondenza delle aree a colorazione più intensa della fig6 b). Infatti, se confrontiamo la mappa della distribuzione del nichel, fig. 7 a), con quella della distribuzione del manganese e del sodio, rispettivamente in fig.7 b) e c), possiamo notare la complementarità spaziale delle immagini, indice che il nichel è in parte segregato e non legato a manganese e sodio. Anche l’ossigeno risulta presente in concentrazione minore nelle aree a maggiore presenza di nichel. Il litio non è rivelabile dalla strumentazione EDX utilizzata per l’analisi.

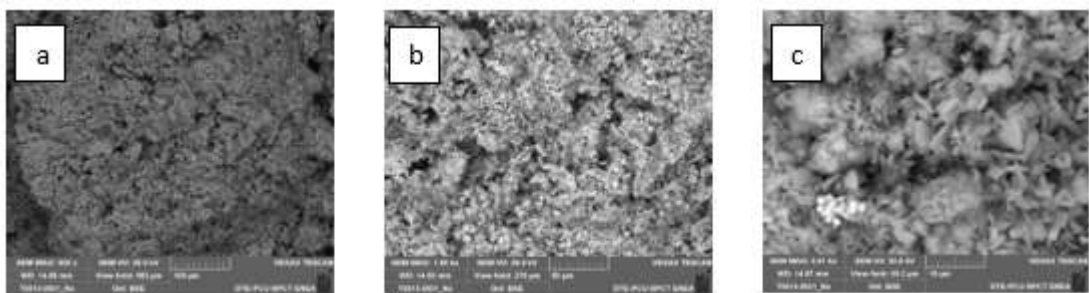


**Figura 6.** a) Immagine al SEM (500x) della polvere di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  (mat0BM) b) la medesima polvere a 1kx c) la medesima polvere ad un ingrandimento ancora maggiore, 5kx.

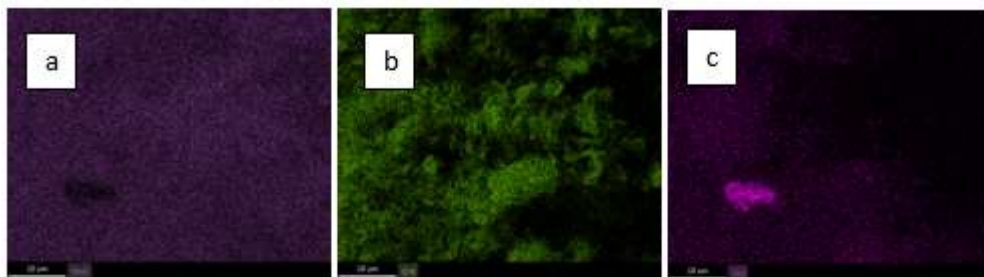


**Figura 7. Distribuzione spaziale della presenza di manganese (a), sodio (b) nichel (c) e ossigeno (d) sull'area di polvere di  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  della figura 6 b) (1000x).**

La medesima disuniformità nella morfologia, con la presenza di zone spaziali a concentrazione di nichel molto più elevata rispetto a quella presente nel composto principale è stata evidenziata in tutte le polveri. A titolo di esempio, in fig.8 è mostrata l'immagine SEM da radiazione retro-diffusa della polvere del materiale 8BM a tre diversi ingrandimenti, 500x (a), 1000 (b) e 5000 (c). In questo caso riportiamo, in fig. 9 la composizione elementare chimica misurata nell'area dell'immagine a ingrandimento più alto, 5k, della fig.8. La distribuzione spaziale di manganese, ossigeno e nichel è mostrata rispettivamente in fig. 9 a), b) e c). Da queste immagini è evidente come l'agglomerato con struttura a sfere, che risulta più luminoso in fig.8 c), sia da attribuire ad un composto di nichel che non include la presenza di manganese; in quest'area ad alta concentrazione di nichel l'ossigeno è presente in concentrazione minore rispetto al resto del composto.



**Figura 8. a) Immagine al SEM (500x) della polvere di  $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  (mat8BM) b) la medesima polvere a 1kx c) la medesima polvere ad un ingrandimento ancora maggiore, 5kx.**



**Figura 9. Distribuzione spaziale della presenza di manganese (a), ossigeno (b) e nichel (c) nell'area di polvere di  $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  della figura 8 c) (5000x).**

La correlazione tra le immagini SEM e EDX di tutte le polveri mostra come, a fronte di una uniforme dispersione di manganese, sodio e ossigeno, parte del nichel si trovi segregato in concentrazione molto maggiore su aree limitate della superficie della polvere, dove forma strutture morfologicamente simili a



piccole biglie, che appaiono molto luminose nelle immagini SEM. In corrispondenza di tale area si riscontra una deficienza di manganese e di sodio. Questa disomogeneità compare in maniera più accentuata in alcuni materiali (0,3,4,7), meno in altri (1,2,6,8,9).

### 3.2.2 Analisi diffrattometrica a raggi X

Le misure dei diffrattogrammi RDX sono state effettuate con due diversi strumenti, un diffrattometro SMARTLAB, più performante, per la caratterizzazione a raggi X dei materiali 1BM, 2BM, 1HO e 2HO, un diffrattometro RIGAKU MINIFLEX di potenza molto inferiore per i materiali 0BM, 3BM-9BM. Le condizioni di misura per ognuno dei due strumenti sono riportate in Tabella 6.

**Tabella 6. Condizioni di misura diffrattometrica a raggi X**

<b>RIGAKU MINIFLEX</b>	
<b>Radiazione X-ray</b>	CuK $\alpha$ lunghezza d'onda 1.5418 Angstrom
<b>Potenza radiazione</b>	30kV, 15mA
<b>Range di scansione 2teta</b>	10-80°
<b>Risoluzione scansione</b>	0.02°
<b>Velocità di scansione</b>	1°/min
<b>RIGAKU SMARTLAB</b>	
<b>Radiazione X-ray</b>	CuK $\alpha$ lunghezza d'onda 1.5418 Angstrom
<b>Potenza radiazione</b>	40kV, 30mA
<b>Monocromatore</b>	Bragg-Brentano
<b>Apertura slitta fascio incidente/ricevente</b>	5°
<b>Range di scansione 2teta</b>	10-120°
<b>Risoluzione scansione</b>	0.01°
<b>Velocità di scansione</b>	3°/min

I risultati dell'analisi RDX delle polveri ottenute dalla sintesi dei materiali, in ordine da mat0BM a mat9BM, sono mostrati rispettivamente in fig.10-19. La evidente differenza di intensità di picco, di risoluzione e di segnale/rumore tra i diffrattogrammi di fig.11 e 12 rispetto a tutti gli altri è dovuto al diverso diffrattometro utilizzato, molto più potente nel primo caso. Allo stesso motivo è attribuibile la bassa intensità relativa del picco a 16 gradi rispetto agli altri picchi per i diffrattogrammi in fig.10 e fig. 13-20. I diffrattogrammi sono molto simili tra di loro, anche se piccole differenze, ascrivibili alla presenza di composti spuri, sono evidenti dal confronto incrociato dei diffrattogrammi dei diversi materiali sintetizzati. Tutti i picchi relativi alla fase P2 del NaLiNiMnO riportati in letteratura [14, 15] sono presenti, a conferma che il composto sintetizzato ha tale struttura. Sui diffrattogrammi sono riportati (x) gli angoli relativi ai picchi dell'ossido di sodio nickel manganese  $\text{Na}_{0.58}(\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667})\text{O}_{1.95}$  (CARD n°00-070-3726), che ha struttura cristallina simile al  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_d$ . La struttura alterna strati sodio e Mn: lo strato dei metalli di transizione contiene, in coordinazione ottaedrica, Mn, litio e nichel mentre lo strato adiacente contiene solo sodio in coordinazione prismatica trigonale (struttura P2) [4]. I diffrattogrammi presentano però anche qualche picco non identificabile con tale composto, indice che il composto cercato è stato sintetizzato ma non il 100% del materiale analizzato presenta tale struttura cristallina. I picchi spuri in alcuni casi si sovrappongono ai picchi del composto principale, modificando il rapporto tra le intensità dei picchi riconducibili a quest'ultimo. I picchi dei composti non attribuibili alla struttura P2 del composto  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_d$  non sono univocamente attribuibili, potrebbero essere assegnati a diversi composti del tipo ossido di nichel/ossido di litio e nichel. Tale risultato è coerente con quanto evidenziato dai risultati delle misure SEM/EDX del paragrafo 2.6.1

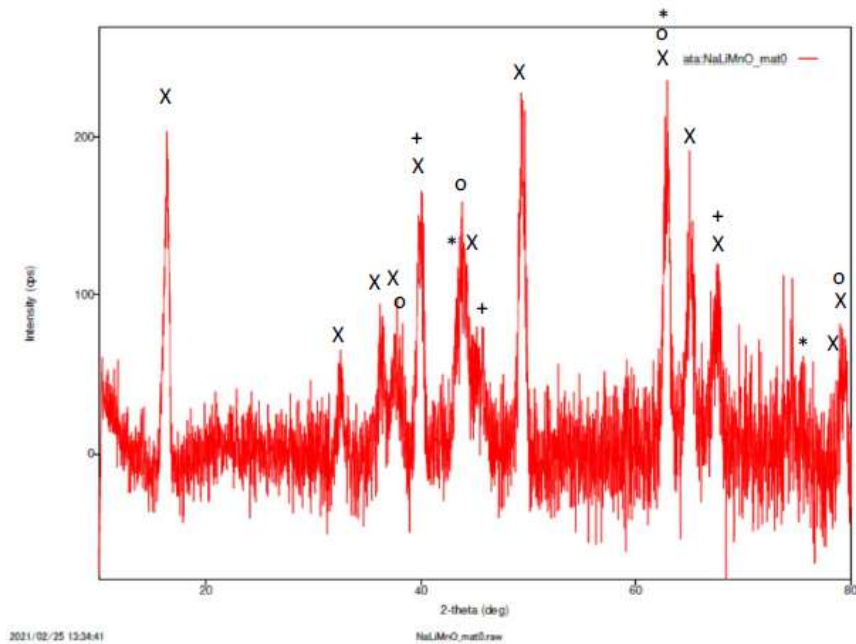


Figura 10. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 0BM\_ i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto Na<sub>0.58</sub>Ni<sub>0.333</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>1.95</sub> CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a Li<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a Ni<sub>1.875</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

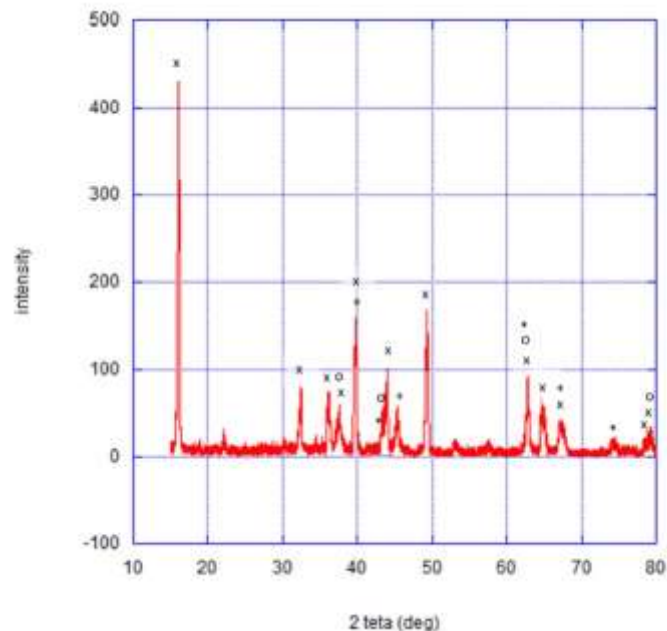


Figura 11. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 1BM\_ i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto Na<sub>0.58</sub>Ni<sub>0.333</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>1.95</sub> CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a Li<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a Ni<sub>1.875</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.



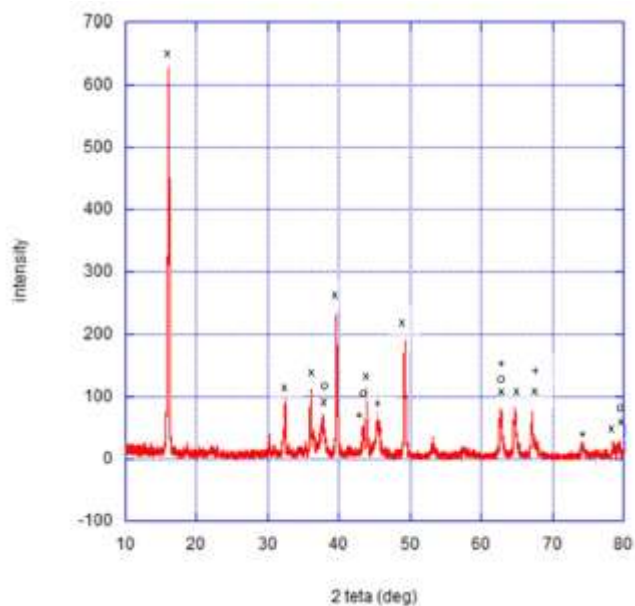


Figura 12. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 2BM\_ i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto  $\text{Na}_{0.58}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{1.95}$  CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a  $\text{Ni}_{1.875}\text{O}_2$ , CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

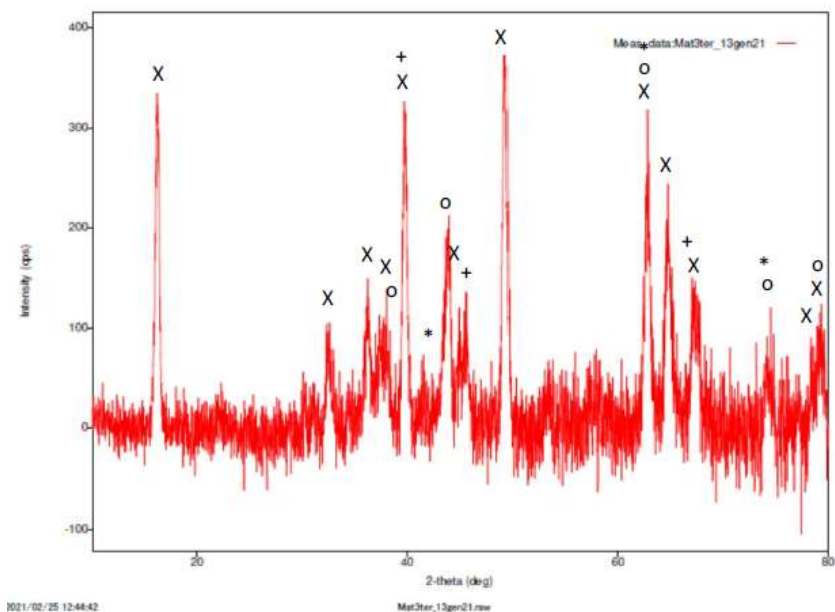


Figura 13. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 3BM i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto  $\text{Na}_{0.58}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{1.95}$  CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a  $\text{Ni}_{1.875}\text{O}_2$ , CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

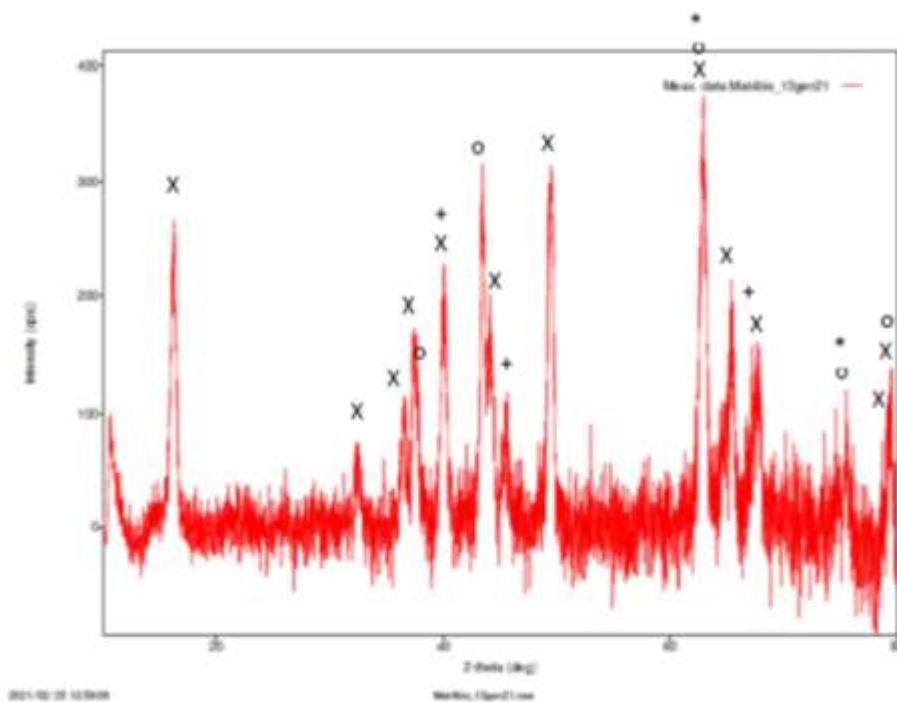


Figura 14. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 4BM\_ i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto  $\text{Na}_{0.58}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{1.95}$  CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a  $\text{Ni}_{1.875}\text{O}_2$ , CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

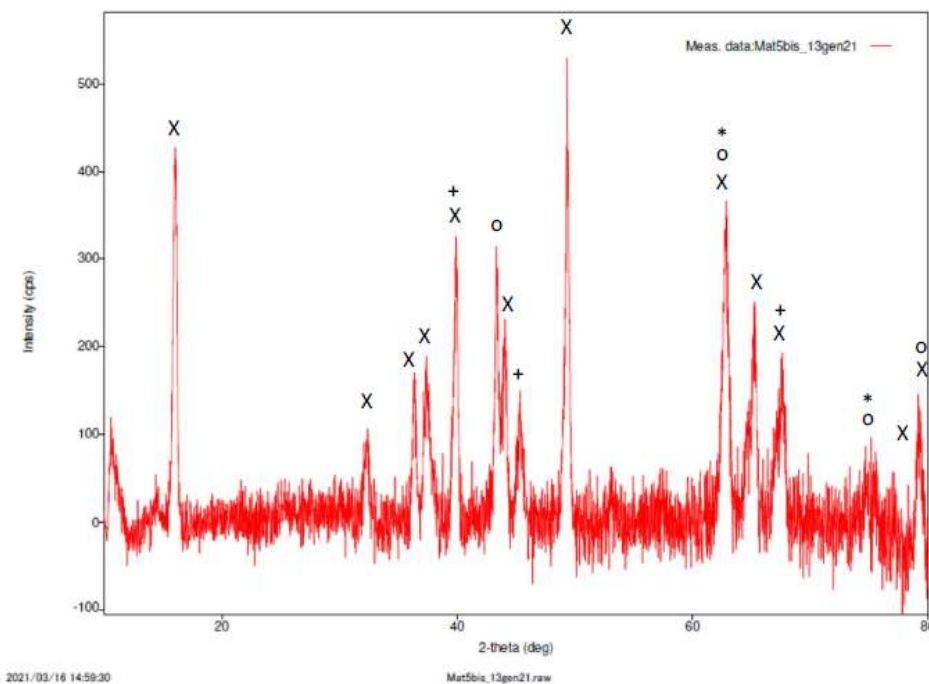


Figura 15. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 5BM\_ i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto  $\text{Na}_{0.58}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{1.95}$  CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a  $\text{Ni}_{1.875}\text{O}_2$ , CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

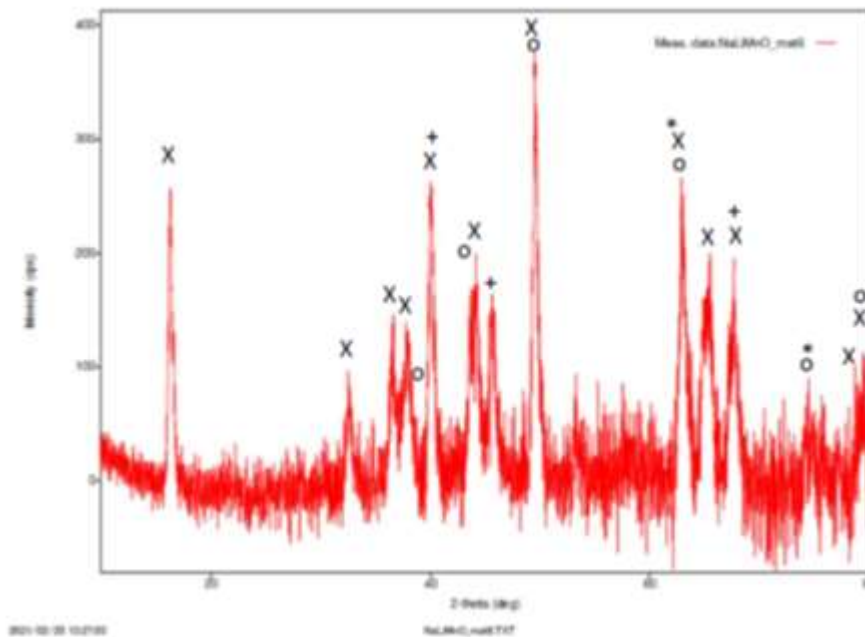


Figura 16. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 6BM\_i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto Na<sub>0.58</sub>Ni<sub>0.333</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>1.95</sub> CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a Li<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a Ni<sub>1.875</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

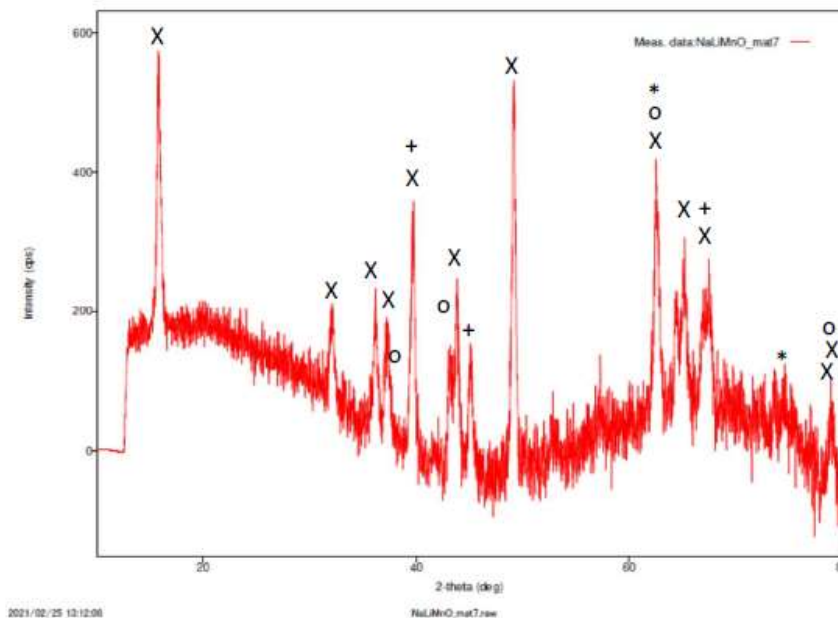


Figura 17. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 7BM\_i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto Na<sub>0.58</sub>Ni<sub>0.333</sub>Mn<sub>0.667</sub>O<sub>1.95</sub> CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a Li<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a Ni<sub>1.875</sub>O<sub>2</sub>, CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

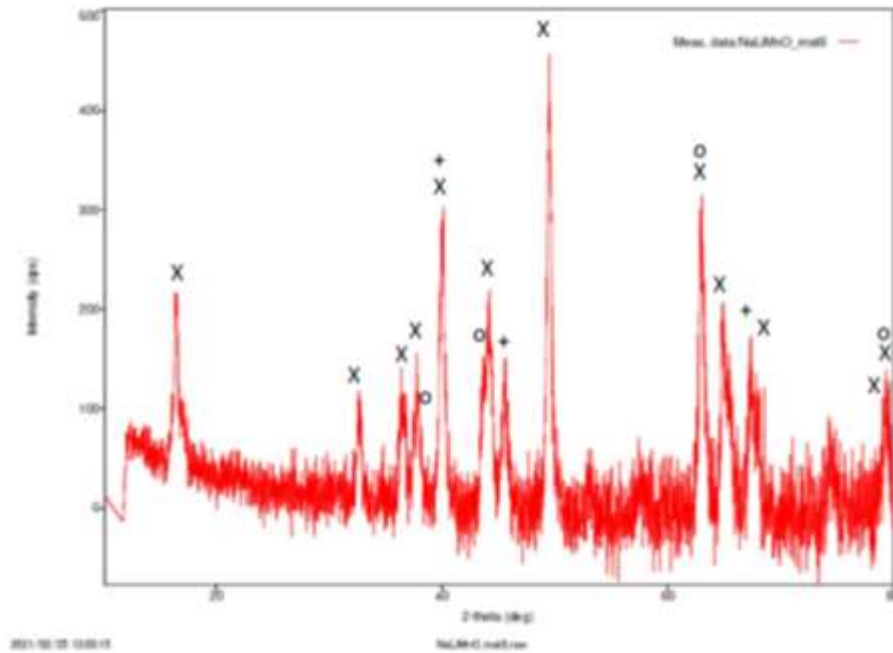


Figura 18. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 8BM\_ i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto  $\text{Na}_{0.58}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{1.95}$  CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a  $\text{Ni}_{1.875}\text{O}_2$ , CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

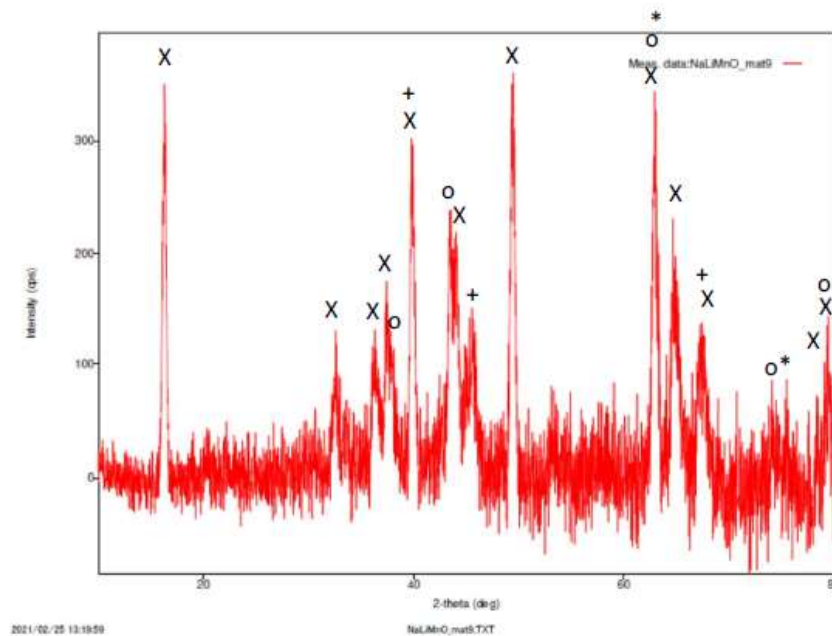


Figura 19. Diffrattogramma a raggi X sulle polveri del materiale 9BM\_ i picchi contrassegnati con x sono riconducibili al composto  $\text{Na}_{0.58}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_{1.95}$  CARD 00-070-3726\_ i picchi contrassegnati con o sono riconducibili a  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , CARD 00-089-3605\_\_ i picchi contrassegnati con \* sono riconducibili a  $\text{Ni}_{1.875}\text{O}_2$ , CARD 00-072-1464\_ i picchi contrassegnati con + sono riconducibili a NiO, CARD 00-065-6920.

Il confronto tra i diffrattogrammi delle figure 10-19 mostra che le diverse stechiometrie presentano tutte i picchi relativi al composto cercato, di struttura cristallina P2, ma l'altezza relativa dei picchi, in particolare nella zona di angoli  $2\theta$  compresa tra  $40^\circ$  e  $50^\circ$  è diversa tra materiale e materiale, perché i picchi sono risultato della sovrapposizione di picchi di diversi composti. I picchi non attribuibili alla fase predominante possono avere diverse attribuzioni; le più probabili sono  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ , CARD 00-089-3605, picchi indicati con o nei diffrattogrammi mostrati, ossido di nichel  $\text{Ni}_{1.875}\text{O}_2$  (CARD 00-072-1464), picchi indicati con \*, e NiO, CARD 00-065-6920, picchi indicati con +.

I diffrattogrammi dei materiali sintetizzati dopo aver sciolto gli acetati in acqua non sono mostrati perché del tutto analoghi a quelli dei materiali sintetizzati dopo aver sottoposto gli acetati a ball milling.

### 3.3 Preparativa e caratterizzazione elettrochimica delle celle da materiali "single-step"

Con i nove differenti materiali sono state realizzati elettrodi sui quali è stata condotta la caratterizzazione elettrochimica. Le celle elettrochimiche sono state assemblate in camera secca, nella quale il livello di umidità viene mantenuto al di sotto dell'1%.

Per realizzare il catodo di  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_\delta$  sono state preparate miscele elettrodiche miscelando i materiali con SuperP (carbon black dotato di alta conducibilità elettronica) e con un copolimero di polivinilidene fluoruro ed esafluoropropilene (PVdF). Le miscele sono state ottenute con rapporti di Materiale attivo: Carbon Super P: PVdF pari a 7:2:1; la stesa viene ottenuta calandrando l'impasto su foglio di mylar, a spessori via via più sottili, da 1mm a 0.3mm.

Le celle elettrochimiche sono state realizzate con anodo di sodio metallico, separatore in fibra di vetro WATHMAN e come elettrolita una soluzione 1M di perclorato di sodio ( $\text{NaClO}_4$ ) SIGMA ALDRICH in propilene carbonato anidro FLUKA. L'elettrodo negativo è stato realizzato calandrando il sodio su un foglio di rame e punzonando elettrodi di 12mm di diametro.

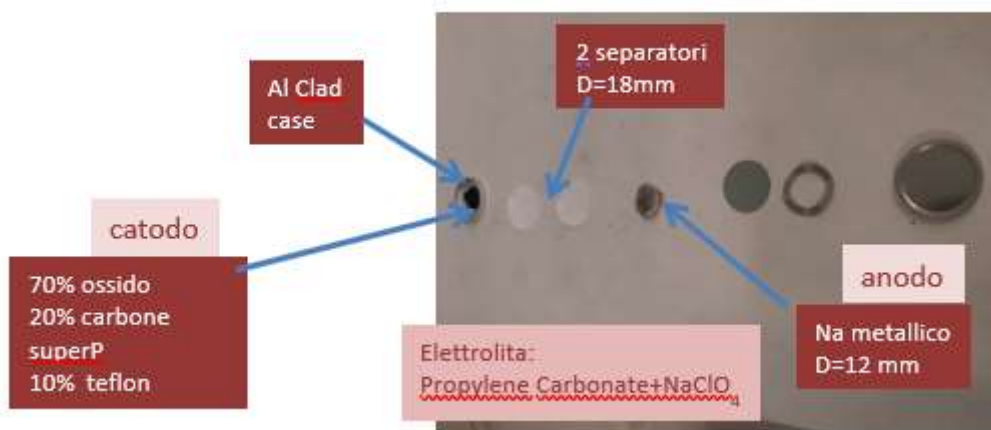


Figura 20. Componenti di una cella prima della crimpatura

La cella di tipo coin cell è realizzata sovrapponendo in un coin case rivestito di alluminio, di 20mm di diametro e 3.2 mm di spessore, un catodo di  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_\delta$  di 10mm di diametro, 2 separatori di WATHMAN di 18mm di diametro imbevuti di soluzione elettrolitica, un anodo di sodio metallico di 12mm di diametro, lo spaziatore e molletta e successivamente sigillando la cella con un crimper idraulico (fig 20).

La tensione  $V_{oc}$  a circuito aperto viene misurata ai capi della cella prima che questa venga inserita nel porta-campioni per essere sottoposta a cicli elettrochimici.

La procedura di ciclaggio è la seguente:

- carica da 2.3V a 4.1V a ad una corrente corrispondente a  $C_{att}/10$ , dove la capacità attesa  $C_{att}$  viene calcolata dal peso di materiale attivo  $p_{mat\ att}$  e dalla capacità specifica teorica  $C_s$  riportata in tab.1, 2 e 3 come:  $C_{att} = C_s * p_{mat\ att}$
- scarica da 4.1V a 2.3V a  $C_{att}/10$

### 3.3.1 Cicli elettrochimici sulle celle realizzate con materiali non ottimizzati

Le celle così assemblate sono state sottoposte a ciclagioni galvanostatiche mediante l'utilizzo di un galvanostato multicanale Maccor 4000.

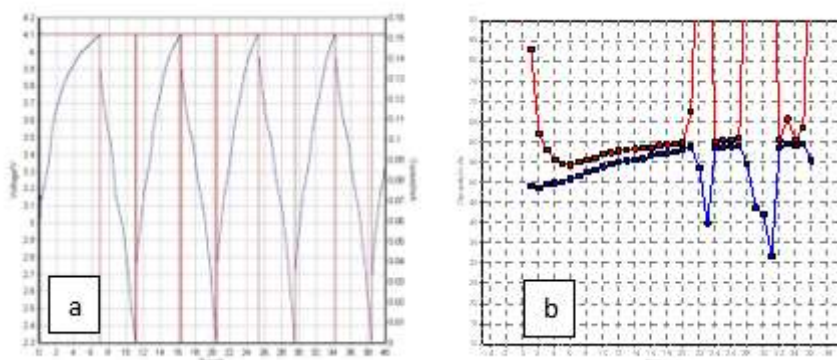
In Tabella 7 sono riportati per ogni cella il peso del catodo di  $Na_xLi_yNi_zMn_{w-y-z}O_\delta$ , il peso del materiale attivo, la tensione a circuito aperto, la corrente a cui sono state eseguite le galvanostatiche e i limiti di tensione tra cui sono state fatte ciclare le celle.

**Tabella 7. Peso del catodo, del materiale attivo ( $Na_xLi_yNi_zMn_{w-y-z}O_\delta$ ), tensione a circuito aperto  $V_{oc}$ , corrente a cui sono state eseguite le galvanostatiche e numero di cicli a cui sono state sottoposte le celle.**

Materiale	Peso elettrodo (mg)	$V_{oc}$ (V)	C-rate ( $*10^{-3}$ mA)	N° cicli	Capacità 1° ciclo (carica) (mAhg <sup>-1</sup> )
$Na_{1.0}Li_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$	18.2	2.80	1.52	36	83
$Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2$	14.3	3.1	1.414	53	58
$Na_{0.9}Li_{0.1}Ni_{0.3}Mn_{0.9}O_2$	17.3	2.97	1.873	170	35
$Na_{0.97}Li_{0.13}Ni_{0.29}Mn_{0.58}O_2$	14.6	2.80	2.091	60	72
$Na_{0.76}Li_{0.1}Ni_{0.28}Mn_{0.62}O_{1.95}$	17.3	2.72	1.833	19	75
$Na_{0.80}Li_{0.1}Ni_{0.30}Mn_{0.80}O_{1.95}$	20.3	2.84	2.265	20	75.5
$Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.30}Mn_{0.60}O_{1.975}$	22.4	2.66	2.462	55	72
$Na_{0.72}Li_{0.1}Ni_{0.29}Mn_{0.65}O_2$	22.46	2.83	2.396	62	46
$Na_{0.76}Li_{0.1}Ni_{0.31}Mn_{0.63}O_2$	25.0	2.45	2.82	25	80
$Na_{0.93}Li_{0.17}Ni_{0.29}Mn_{0.58}O_2$	19.8	2.70	2.083	21	58

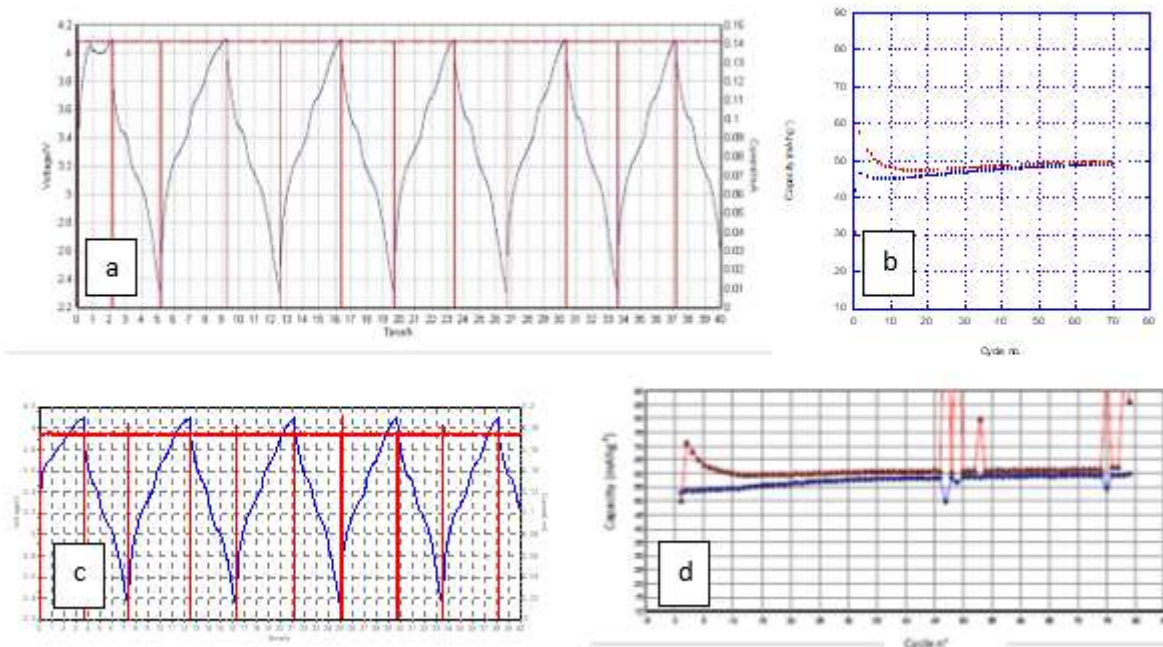
Il grafico mostrato in fig.21 a illustra l'andamento temporale della tensione della cella realizzata con il materiale 0 durante ripetuti cicli galvanostatici nelle condizioni di carica/scarica a  $C/10$ ; in fig.21b è riportato l'andamento della capacità specifica, in mAhg<sup>-1</sup>, calcolata dalle curve di carica/scarica per la medesima cella in funzione del numero di ciclo. In tutti i grafici i punti al di fuori del trend, con dati di capacità in carica molto più alti e in scarica molto più bassi, si osservano solo quando, come nel caso del mat0BM, il case utilizzato non era rivestito di alluminio.





**Figura 21. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 0BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b)\_in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica. In alcuni cicli successivi al 20°, instabilità dovute all'uso di coin case non rivestite di alluminio hanno prodotto valori molto più alti (in carica) o più bassi (in scarica) rispetto al trend misurato nei cicli più regolari.**

Il grafico mostrato in fig.22a illustra l'andamento temporale della tensione della cella realizzata con il materiale 1BM durante i cicli galvanostatici delle prime 40h nelle condizioni di carica/scarica a C/10; in fig.22b è riportato l'andamento della capacità calcolata dalle curve di carica/scarica per la medesima cella in funzione del numero di ciclo. In fig. 22c e fig.22d sono mostrate le stesse curve ottenute con le celle dello stesso materiale, ma sintetizzato dopo soluzione degli acetati in acqua, il materiale 1HO. Il materiale 1HO ha evidenziato capacità specifiche leggermente, ma non significativamente, più alte del mat1BM.

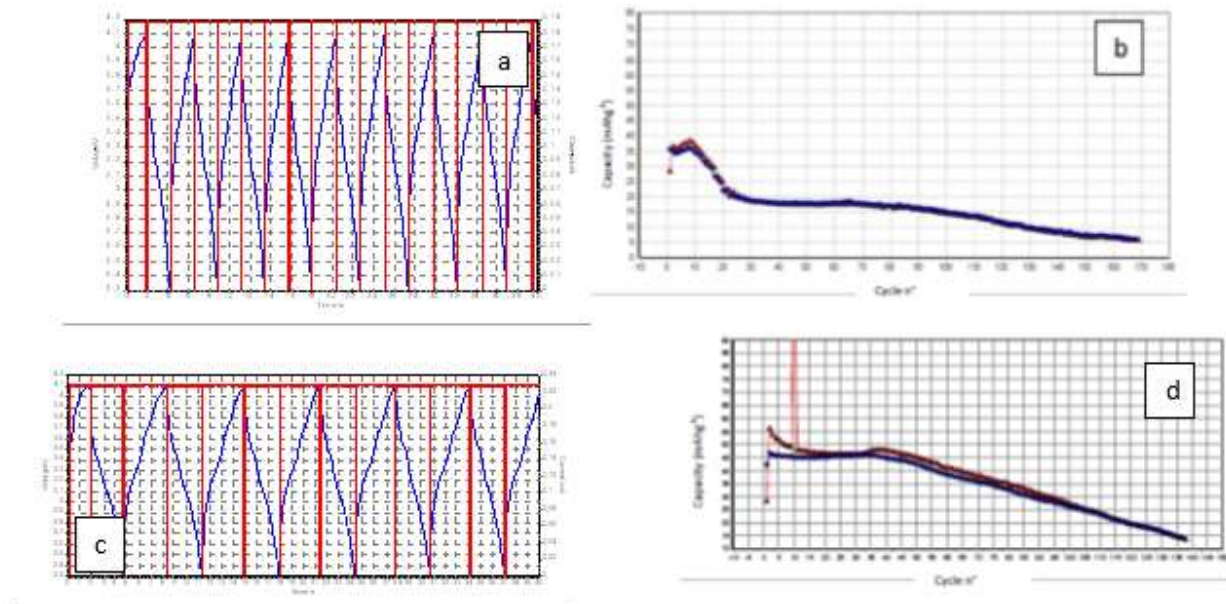


**Figura 22. (a) Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 1BM e (b)capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli \_ in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica\_(c) Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 1OH e (d)capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli \_ in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.**

Il grafico mostrato in fig.23 a illustra l'andamento temporale della tensione della cella realizzata con il materiale 2BM durante i cicli galvanostatici delle prime 40h nelle condizioni di carica/scarica a C/10; in fig.23b è riportato l'andamento della capacità calcolata dalle curve di carica/scarica per la medesima cella in funzione

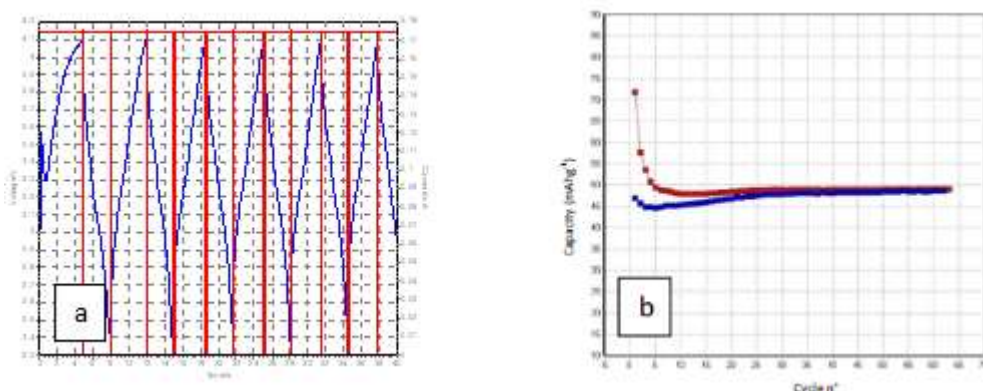


del numero di ciclo. In fig. 23c e fig.23d sono mostrate le stesse curve ottenute con le celle dello stesso materiale, ma sintetizzato dopo soluzione degli acetati in acqua, il materiale 2HO. Il materiale 2HO ha evidenziato capacità specifiche significativamente più alte del mat2BM, anche se la capacità ha iniziato a decrescere molto più velocemente con il ciclaggio.



**Figura 23. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 2BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b)\_in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica. (c) Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 2OH e (d) capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli \_ in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.**

Il grafico mostrato in fig.24 a illustra l'andamento temporale della tensione della cella realizzata con il materiale 3BM durante ripetuti cicli galvanostatici nelle condizioni di carica/scarica a C/10; in fig.24b è riportato l'andamento della capacità calcolata dalle curve di carica/scarica per la medesima cella in funzione del numero di ciclo.



**Figura 24. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 3BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b)\_ in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.**

Analogamente il comportamento al ciclaggio delle celle realizzate con i materiali 4BM, 5BM, 6BM, 7BM, 8BM e 9BM è riportato da fig.25 a fig.30 rispettivamente; in ogni figura viene mostrato a sinistra (fig x a) l'andamento della tensione nel tempo per le prime 40h, a destra l'andamento della rispettiva capacità con il numero di ciclaggi. In fig. 26c e fig.26d sono mostrate le stesse curve ottenute con le celle dello stesso materiale della fig. 26a e 26b, il materiale 5BM, ma sintetizzato dopo soluzione degli acetati in acqua, il

materiale 5HO. Il materiale 5HO ha evidenziato capacità specifiche leggermente inferiori al materiale 5BM, con una buona ritenzione del valore di capacità al ciclaggio. Tutte le celle hanno ciclato dalla tensione più bassa (2.3V) alla più alta (4.1V), ma la capacità iniziale è stata sempre molto inferiore a quella attesa; la capacità iniziale ha inoltre mostrato una riduzione marcata con il numero di cicli, con un comportamento differente da campione a campione.

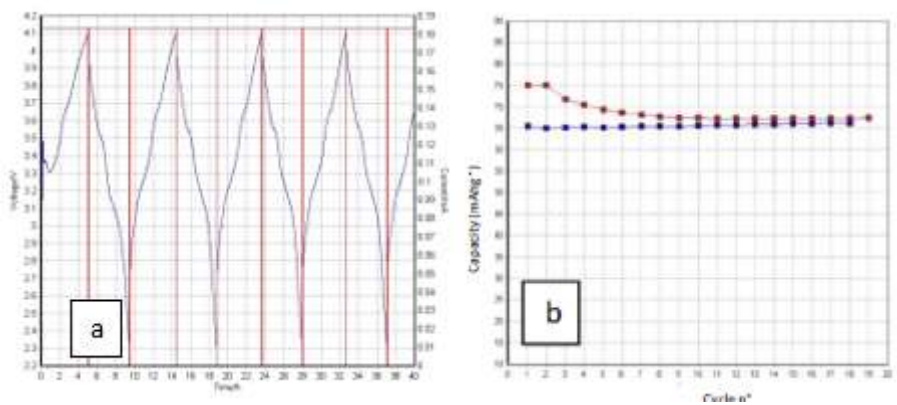


Figura 25. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 4BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b)\_ in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.

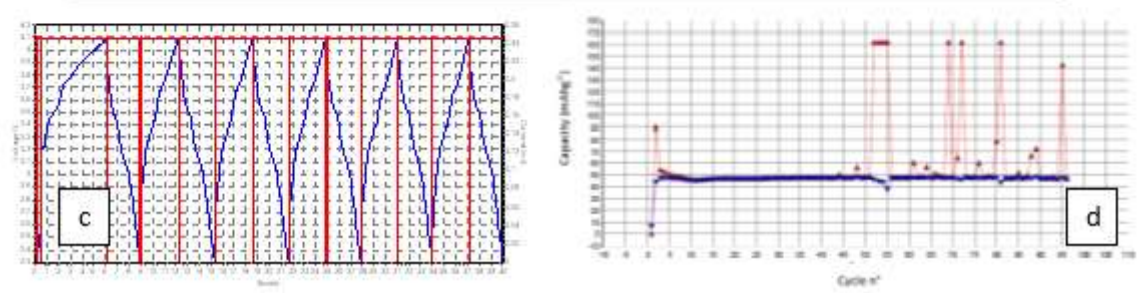
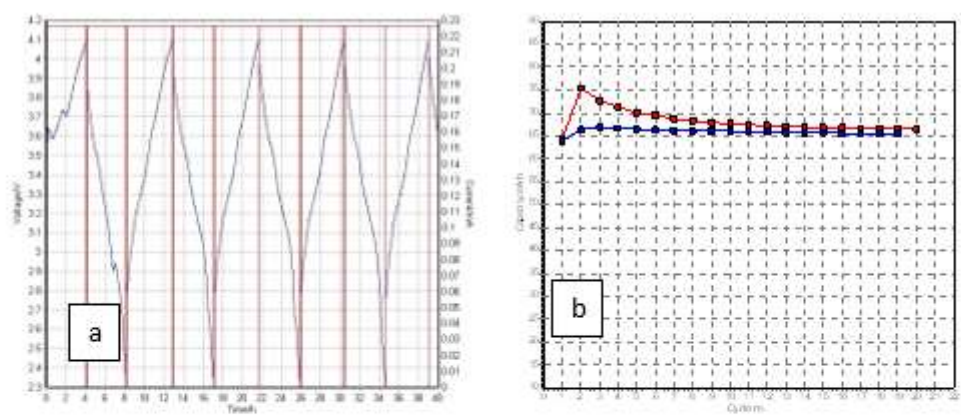


Figura 26. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 5BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b). in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica. (c) Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 2OH e (d) capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli \_ in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.

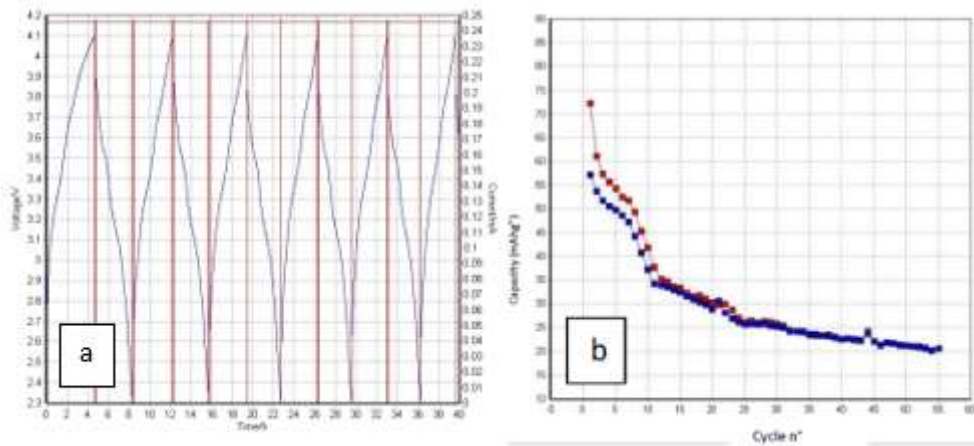


Figura 27. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 6BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b). in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.

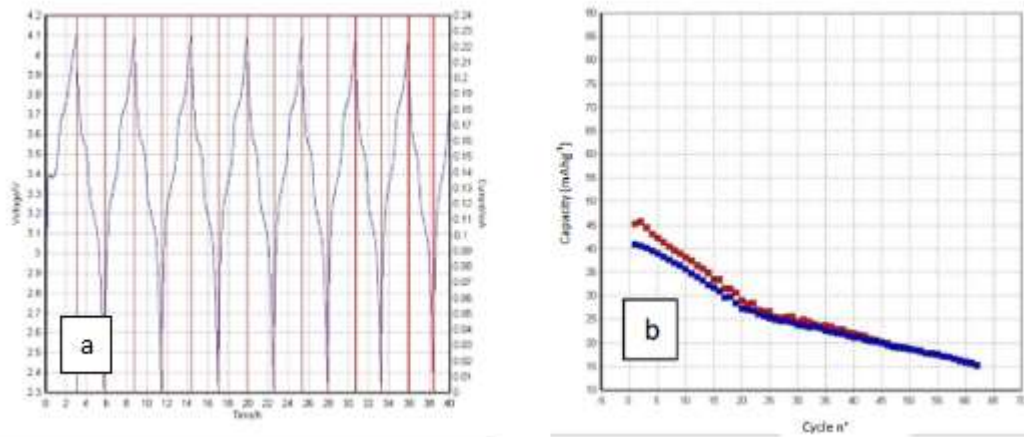


Figura 28. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 7BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b). in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.

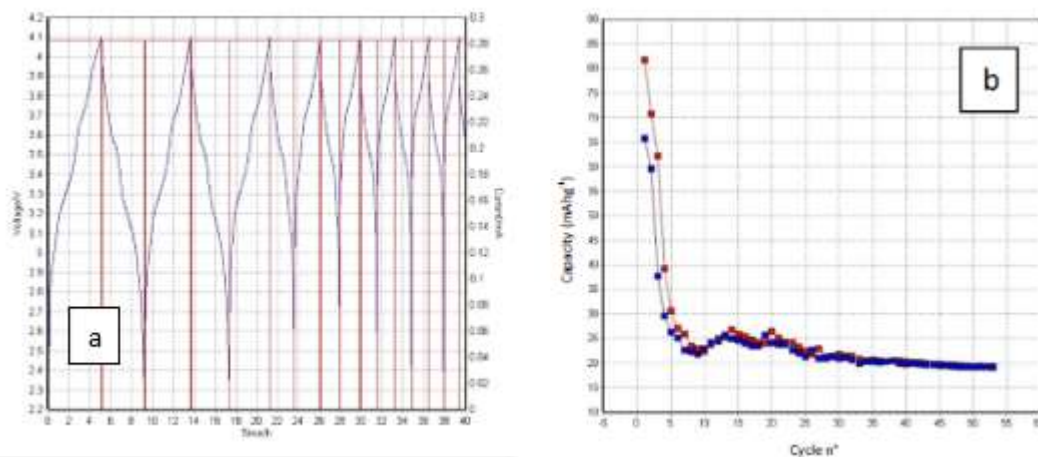


Figura 29. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 8BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b). in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.



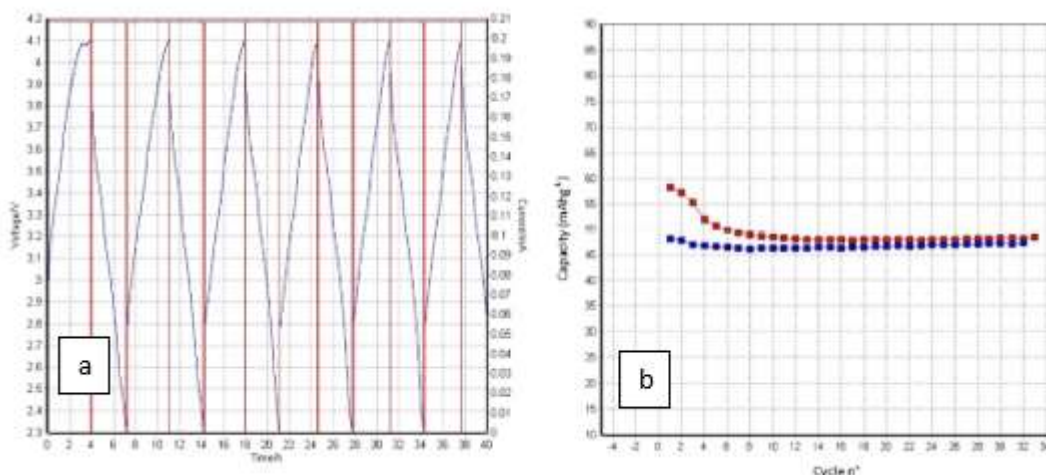


Figura 30. Prime 40h di carica/scarica a C/10 della cella realizzata con materiale 9BM (a) e capacità specifica calcolata in funzione del numero di cicli (b). in rosso i dati di capacità in carica, in blu in scarica.

Il comportamento al ciclaggio è la caratteristica che più sembra risentire delle variazioni stechiometriche indotte: nella maggior parte delle celle, quelle realizzate con materiale 0BM, 1BM, 3BM, 4BM, 5BM, e 9BM, la capacità è scesa più o meno marcatamente nei primi dieci cicli, avvicinandosi al valore misurato durante il processo di scarica. Una volta raggiunto questo valore la capacità al ciclaggio è rimasta quasi costante, con piccole variazioni negative o positive. Nelle celle realizzate con il materiale 2BM, 6BM, 7BM e 8BM la capacità in carica raggiunge in pochi cicli il valore di quella di scarica, ma poi entrambe continuano a scendere ciclo dopo ciclo.

Si può notare che il profilo elettrochimico di tutte le celle è analogo a quanto riportato in letteratura: la curva di tensione risulta pressoché lineare tra 2.3 e 4.1V sia in carica che in scarica, con due leggere variazioni di pendenza a 3.4 e 3.7 V, in carica, a 3.7V e 3.2V in scarica, indicando che l'intercalazione degli ioni sodio procede con un meccanismo di soluzione solida, senza alcuna trasformazione di fase.

#### 4 Ottimizzazione della sintesi allo stato solido di catodi lamellari di classe $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_\delta$

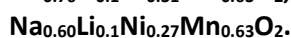
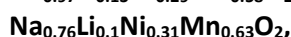
I materiali di classe  $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{w-y-z}\text{O}_\delta$  sono stati sintetizzati col metodo dello stato solido.

Nello studio della sintesi saranno analizzati una serie di parametri di processo (temperatura di calcinazione, controllo della reattività con l'umidità atmosferica ecc.) allo scopo di individuare le condizioni di sintesi che riescono a ottimizzare le proprietà elettrochimiche del materiale. Sarà analizzata la relazione tra parametri di sintesi e struttura cristallografica del materiale sintetizzato. Le fasi cristallografiche sintetizzate più rilevanti saranno sottoposte a prove di ciclazione galvanostatiche.

Lo studio dei parametri di processo è stato effettuato sul materiale di stechiometria:



le condizioni di sintesi selezionate tali che massimizzano la capacità specifica del materiale sono state poi applicate alla sintesi di materiali appartenenti alla stessa classe, di stechiometria:



##### 4.1 Materiali e metodi

Nella sintesi allo stato solido sono stati utilizzati come precursori gli acetati dei rispettivi metalli:  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

L'effettiva quantità di acqua contenuto in ciascuno dei precursori è stata verificata per analisi termogravimetrica prima di procedere con la sintesi.

Quantità stechiometriche dei precursori sono state sciolte in acqua e la miscela ottenuta è stata lasciata essiccare alla temperatura di 80°C. Il composto secco ottenuto è stato poi pre-calcinato alla temperatura di 500°C per 5 ore e portato a temperatura ambiente.

Il prodotto della pre-calcinazione è stato omogenizzato tramite macinazione in un mortaio di agata e portato alla temperatura finale di calcinazione per ottenere la fase finale. La rampa di riscaldamento utilizzata è 3°C/min., tempo di calcinazione varia tra le 6 e 8 ore, la rampa di raffreddamento risulta di 6°C. A raffreddamento avvenuto il materiale è stato prelevato dal forno ed è stato trasportato in camera secca dove il livello di umidità atmosferica risulta minore di 10 ppm.

Il materiale è stato calcinato sotto forma sia di pasticca che polvere. La pasticca viene ottenuta pressando in un pasticcatore di 0.8 cm di diametro, alla pressione di 2000 bar, 0.5 g di polvere circa.

La struttura cristallografica dei materiali è stata determinata tramite diffrazione ai raggi X, utilizzando un diffrattometro Rigaku Smartlab. I diffrattogrammi sono stati misurati nell'intervallo  $2\theta$  10° - 60° con una risoluzione scansione di 0.01° e ad una velocità di scansione di 4°/min.

L'analisi morfologica dei materiali sintetizzati è stata effettuata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), utilizzando un Tescan Vega accoppiato ad un sistema di spettroscopia a raggi X EDAX-Element.

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate in coin cells utilizzando sodio metallico come contro elettrodo e come elettrolita una soluzione 1M di perclorato di sodio (Sigma Aldrich) in propilene carbonato anidro (Fluka). Il catodo è stato preparato mischiando il materiale attivo (70% in peso circa) con Carbon Super P (20% in peso circa) e Teflon (10% in peso circa).

La coin cell è realizzata sovrapponendo, in un coin case rivestito di alluminio di 20mm diametro, un catodo di 10mm di diametro, 2 separatori di WATHMAN di 20 mm di diametro imbevuti di soluzione elettrolitica, un anodo di sodio metallico di 12mm di diametro.

Cicli galvanostatici sono stati effettuati mediante un Maccor 4000, nell'intervallo 2.3 V– 4.1 V.

#### 4.2 Sintesi allo stato solido di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ : analisi dei parametri di processo

I parametri di processo investigati sono i seguenti:

- *Temperatura di calcinazione*: la struttura cristallografica del materiale e di conseguenza il suo comportamento elettrochimico sono fortemente correlate dalla temperatura a cui il materiale è stato calcinato [16]. In questo studio il materiale è stato calcinato tra 750°C e 1050°C: temperature di calcinazione "basse" ovvero intorno agli 800°C tendono a stabilizzare la fase P2; tuttavia, a tali temperature i carbonati di sodio e litio sono stabili per cui non tutto il sodio e litio potrebbero intercalare il materiale sintetizzato. Maggiori temperature di calcinazione favoriscono il processo di intercalazione del sodio nella struttura, tuttavia a queste temperature di calcinazione è favorita la formazione della fase O3, ritenuta meno vantaggiosa dal punto di vista elettrochimico.
- *Stato di compattezza in forma di polvere o pasticca del materiale durante calcinazione*: La calcinazione finale sottoforma di pasticca compressa può favorire la diffusione degli elementi e quindi favorire la formazione della fase finale; la pasticca inoltre può prevenire l'evaporazione di elementi volatili quali sodio e litio alle alte temperature.
- *Controllo della reattività del materiale sintetizzato con l'umidità atmosferica*: materiali a base di sodio e litio possono essere igroscopici, pertanto l'interazione del materiale con l'umidità atmosferica e l'effetto sulle proprietà cristallografiche ed elettrochimiche saranno analizzate e discusse.

Nei prossimi paragrafi verrà discussa la relazione tra le condizioni di sintesi e la struttura cristallografica del materiale; successivamente le condizioni di sintesi e le relative strutture più rilevanti verranno messe in relazione al comportamento elettrochimico del materiale.

4.2.1 Effetto della temperatura di calcinazione sulla fase cristallografica di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$

Il materiale è stato calcinato in un intervallo di temperatura tra 750 e 1050 °C sotto forma di pasticca e al momento dell’analisi è stato prelevato direttamente dalla camera secca, ovvero in condizioni di non reattività con l’umidità atmosferica. Le condizioni di calcinazione della pasticca sono riassunte in Tabella 8.

Tabella 8: riepilogo condizioni utilizzate nell’analisi dell’effetto della temperatura di calcinazione.

Temperatura calcinazione	reattività con umidità atmosferica	Stato di compattezza durante calcinazione
750°C	assente	pasticca
800°C	assente	pasticca
900°C	assente	pasticca
950°C	assente	pasticca
1050°C	assente	pasticca

Nelle figure 33-36 sono riportati i diffrattogrammi ai raggi X per il materiale catodico calcinato alle differenti temperature

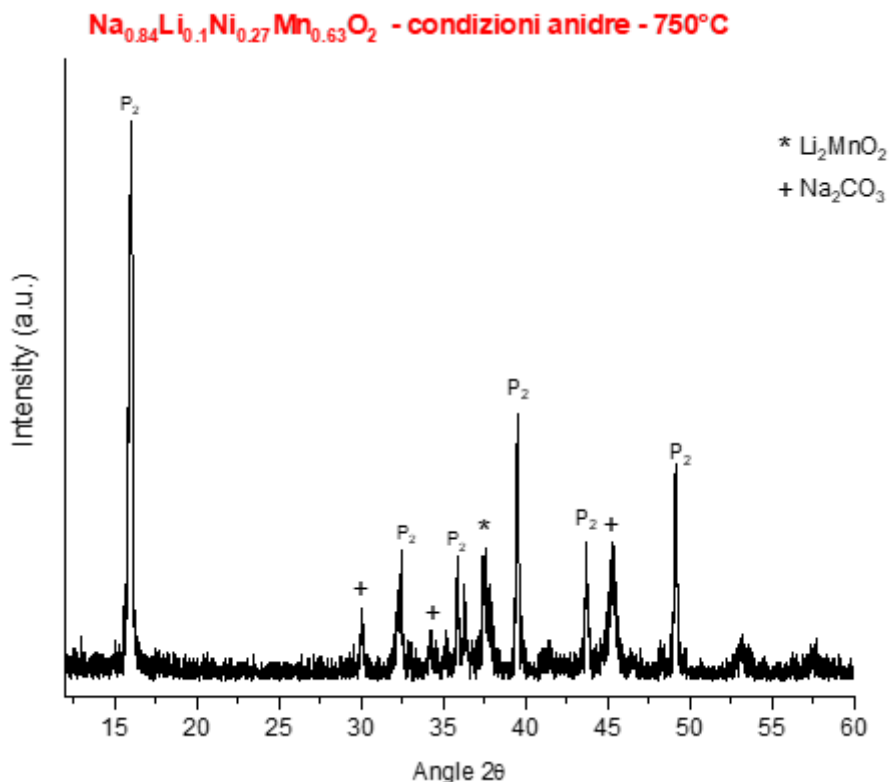


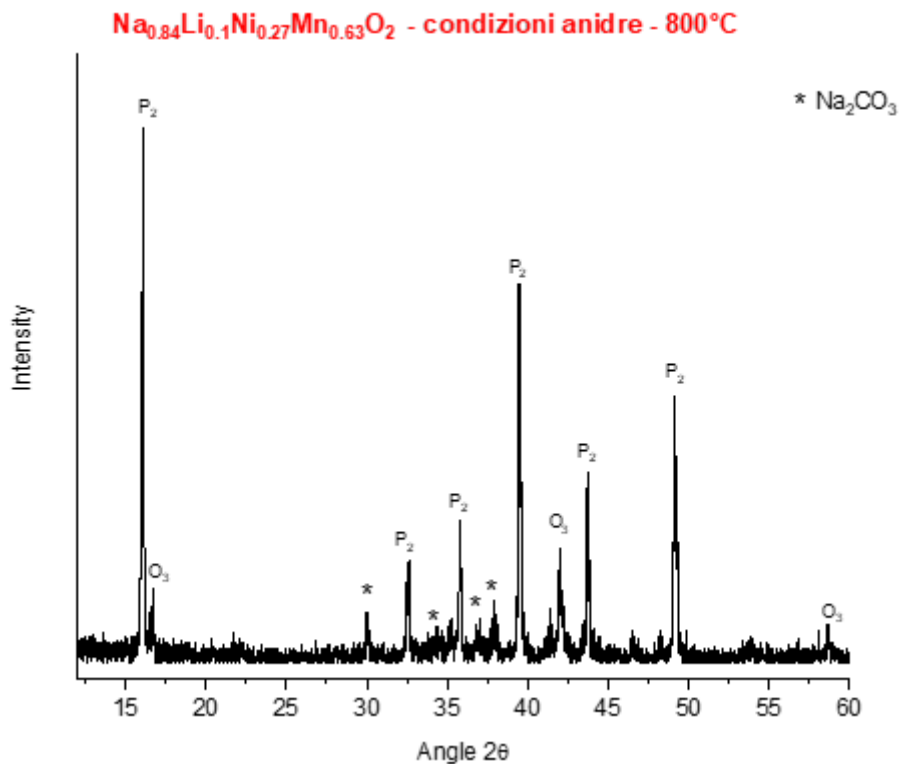
Figura 33. Diffrattogramma ai raggi X per  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 750°C.

Alla temperatura di calcinazione di 750°C (fig. 33) la fase P<sub>2</sub> è solo parzialmente formata, parte del materiale si presenta sotto forma della fase Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> e parte del sodio si presenta segregato sotto forma di carbonato di sodio.

Salendo alla temperatura di 800°C (fig. 34) la fase prevalente è la P<sub>2</sub>; la fase Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> scompare, il sodio però resta ancora segregato dalla fase P<sub>2</sub> sotto forma di carbonato di sodio.

Alla temperatura di 900°C (fig. 35) non si osserva carbonato di Na, per cui il sodio è tutto intercalato nel materiale. A tale temperatura, tuttavia, la fase O<sub>3</sub> tende a stabilizzarsi, per cui il materiale risulta essere un mix tra la fase P<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>.

La temperatura di 950°C stabilizza completamente la fase O<sub>3</sub> (fig. 36), mentre alla temperatura di 1050°C (fig. 37) si osserva una stabilizzazione della fase O<sub>3</sub>'



**Figura 34. Diffrattogramma ai raggi X per Na<sub>0.84</sub>Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.63</sub>O<sub>2</sub> calcinato a 800°C.**



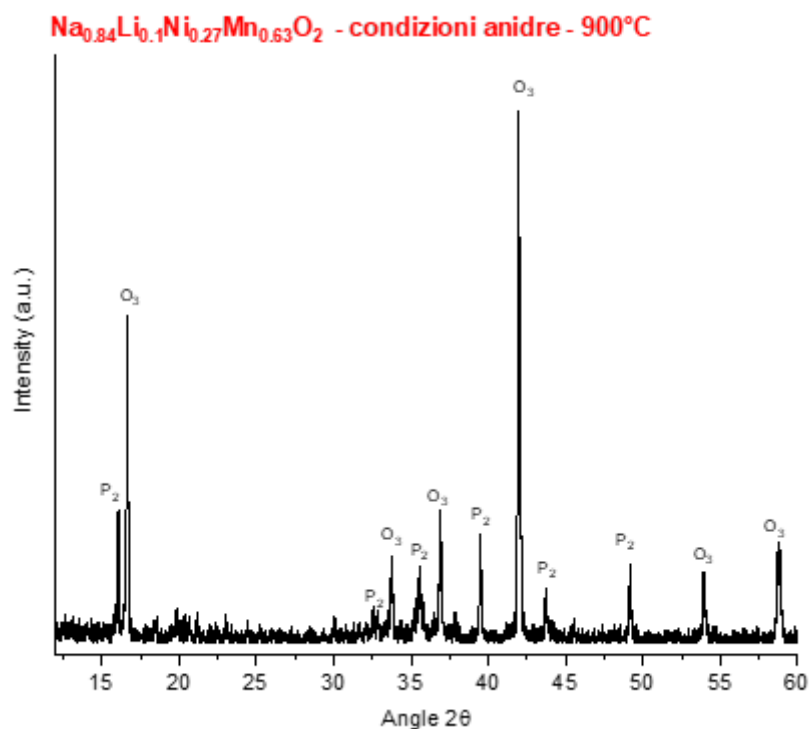


Figura 35. Diffratogramma ai raggi X per  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 900°C.

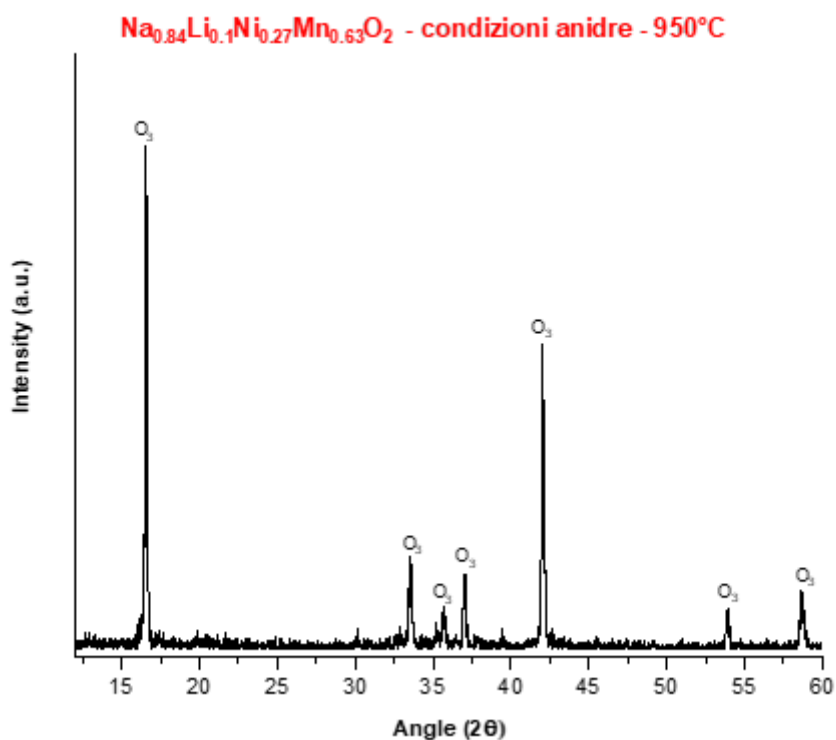
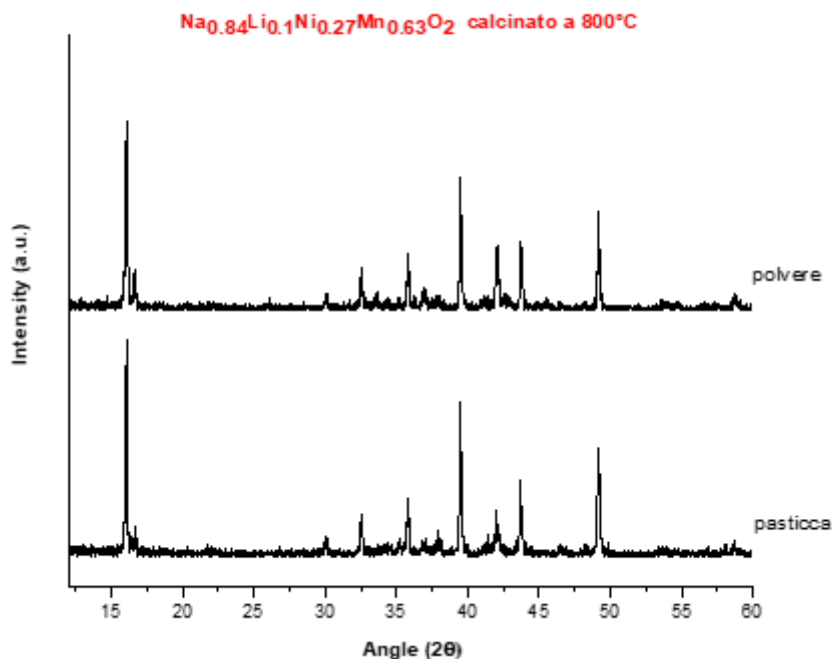


Figura 36. Diffratogramma ai raggi X per  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 950°C.





**Figura 38. Diffrattogramma ai raggi X per  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato sotto forma di polvere e pasticca.**

All’analisi diffrattometrica non risultano particolari differenze tra il materiale calcinato sotto forma di polvere ed il materiale calcinato sottoforma di pasticca. Sarà comunque privilegiata la calcinazione sottoforma di pasticca in quanto si ritiene che possa ridurre la volatilità di sodio e litio durante la fase di calcinazione.

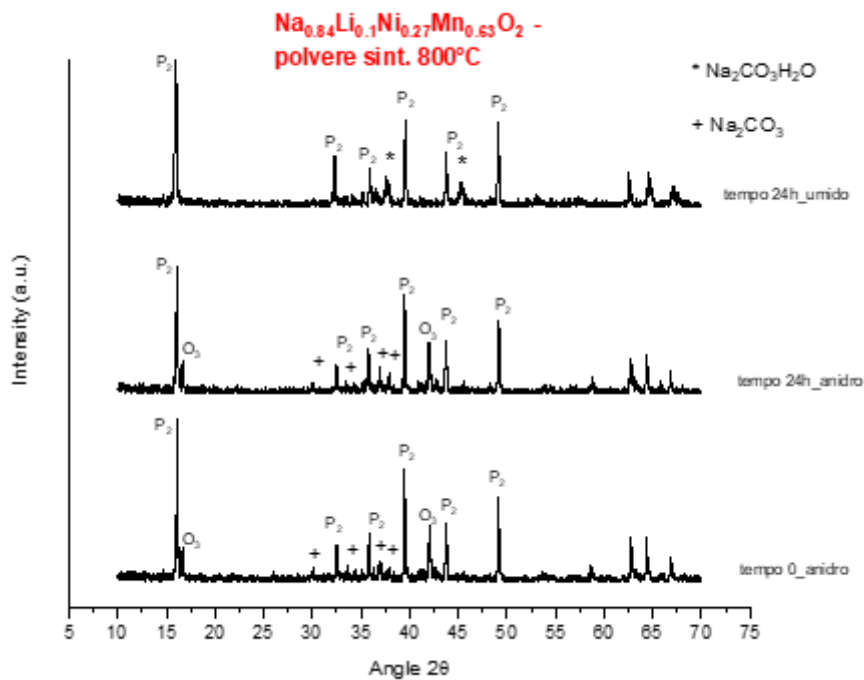
#### 4.2.3 Controllo della reattività di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ con l’umidità atmosferica

Per verificare la reattività con l’umidità atmosferica, il materiale catodico è stato esposto all’umidità dell’aria per 24 ore fuori la camera secca. Sono stati confrontati i diffrattogrammi di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  prima e dopo esposizione all’umidità atmosferica alle temperature di 800°C (fig. 39) e 900°C (fig. 40). In tab. 10 sono riassunte le condizioni di sintesi.

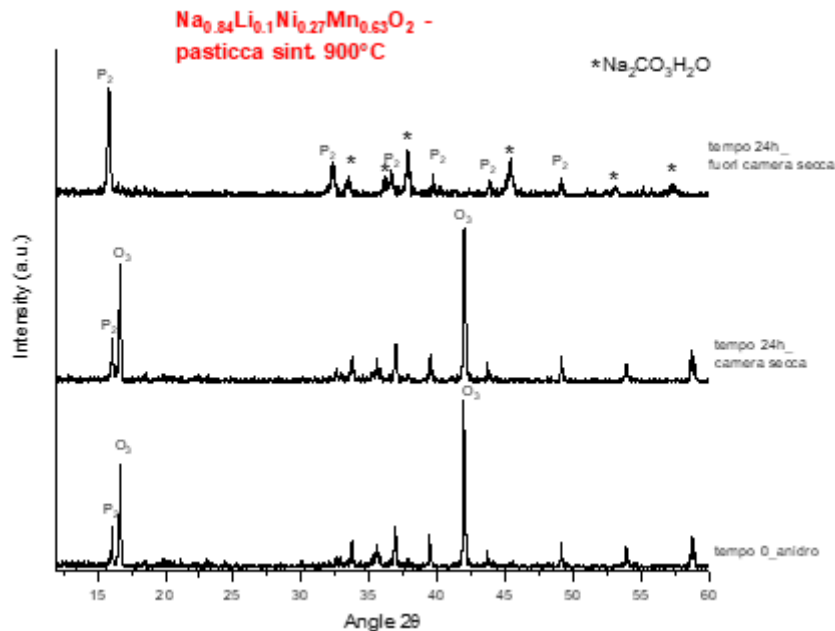
**Tabella 10: riepilogo condizioni utilizzate nell’analisi del controllo della reattività di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  con l’umidità atmosferica**

Temperatura di calcinazione	Stato di compattezza durante calcinazione
800°C	polvere
900°C	pasticca

Nel materiale calcinato ad 800°C si osserva una trasformazione del carbonato di sodio in carbonato di sodio idrato, mentre nel materiale calcinato a 900°C si osserva una segregazione del sodio intercalato nel materiale catodico sottoforma di sodio carbonato idrato ed una transizione della fase  $\text{O}_3$  alla fase  $\text{P}_2$ . In entrambi i casi, inoltre, si osserva un aumento di peso del materiale del 1% circa. Lo stesso materiale se conservato per 24 ore in camera secca non osserva nessuna variazione di peso né transizione di fase.



**Figura 39. Confronto dei diffrattogrammi ai raggi X per  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 800°C prima e dopo esposizione all'umidità atmosferica.**



**Figura 40. Confronto dei diffrattogrammi ai raggi X per  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 900°C prima e dopo esposizione all'umidità atmosferica.**

È possibile affermare pertanto che il materiale catodico se esposto all'umidità atmosferica subisce un processo degradativo che porta alla segregazione del sodio sottoforma di sodio carbonato idrato e tende a stabilizzare la fase  $\text{P}_2$ .

### 4.3 Analisi morfologica e composizionale di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$

In fig. 41 sono riportate le immagini SEM della pasticca di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinata a 850°C, 950°C e 1050°C e macinata in un mortaio. Le dimensioni delle particelle aumentano con la temperatura di calcinazione, variando da una dimensione 2-3 µm per il materiale calcinato a 850°C a 5-10 µm per il materiale calcinato a 1050°C. Nel presente lavoro non sarà considerato l'effetto della macinazione delle polveri sulle proprietà elettrochimiche del materiale; parte del lavoro futuro si focalizzerà su questo aspetto del processo di fabbricazione.

Nelle figure 42-44 sono riportate le analisi EDS per i catodi calcinati a 850°C, 950°C e 1050°C. In tutti e tre i casi le mappe degli elementi nichel, sodio e manganese rivelano una uniforme distribuzione degli elementi. Questo risultato evidenzia che una sola fase di macinazione intermedia delle polveri prima della calcinazione finale è sufficiente a rendere il materiale omogeneo.

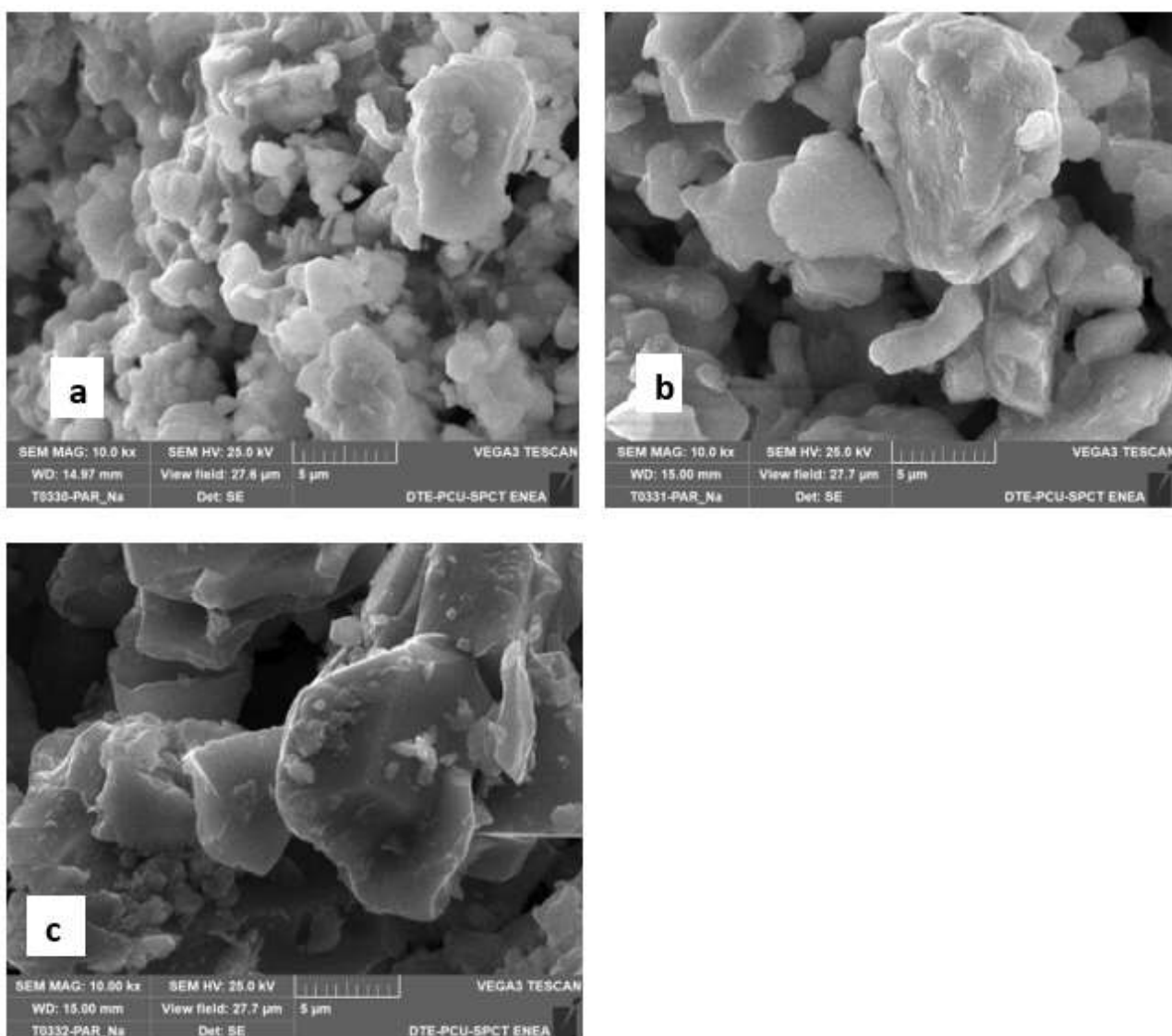
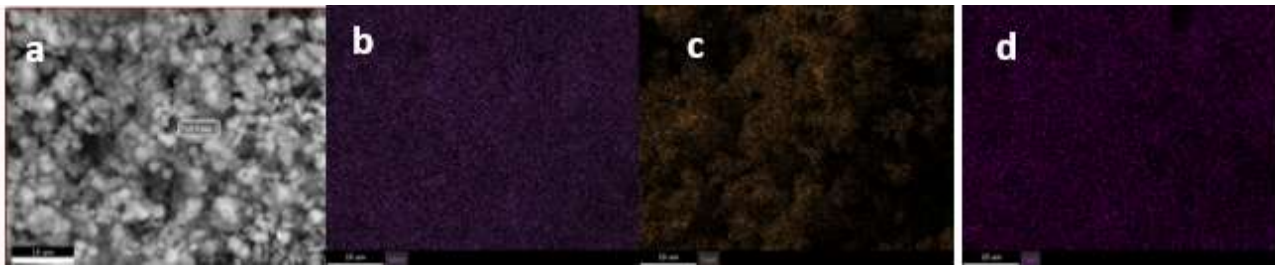
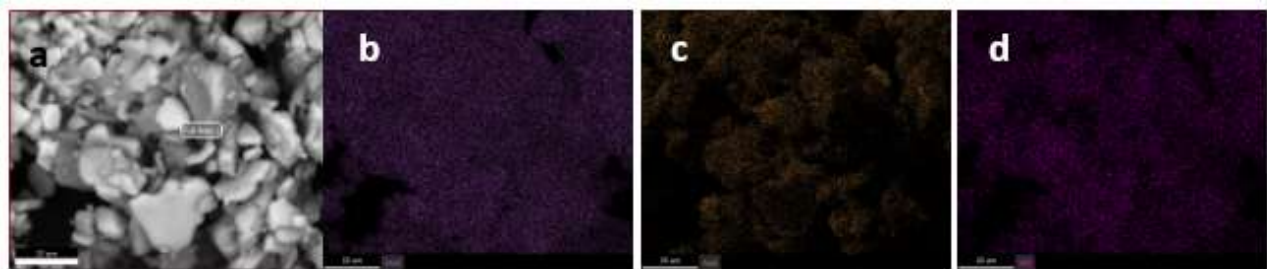


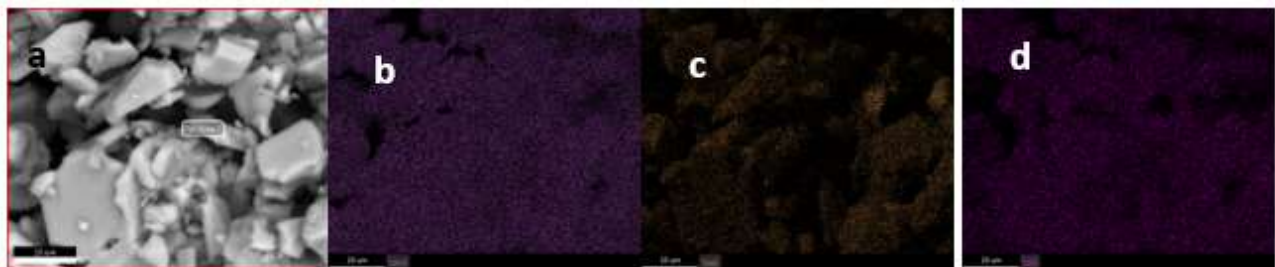
Figura 41. Immagine SEM di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 850°C (a), 950°C (b) e 1050°C (c).



**Figura 42. Analisi chimica elementare sulla pasticca macinata (a) di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a  $850^\circ\text{C}$  per manganese(b), sodio (c) e nichel (d).**



**Figura 43. Analisi chimica elementare sulla pasticca macinata (a) di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a  $950^\circ\text{C}$  per manganese(b), sodio (c) e nichel (d).**



**Figura 44. Analisi chimica elementare sulla pasticca macinata (a) di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a  $1050^\circ\text{C}$  per manganese(b), sodio (c) e nichel (d).**

#### 4.4 Prove elettrochimiche

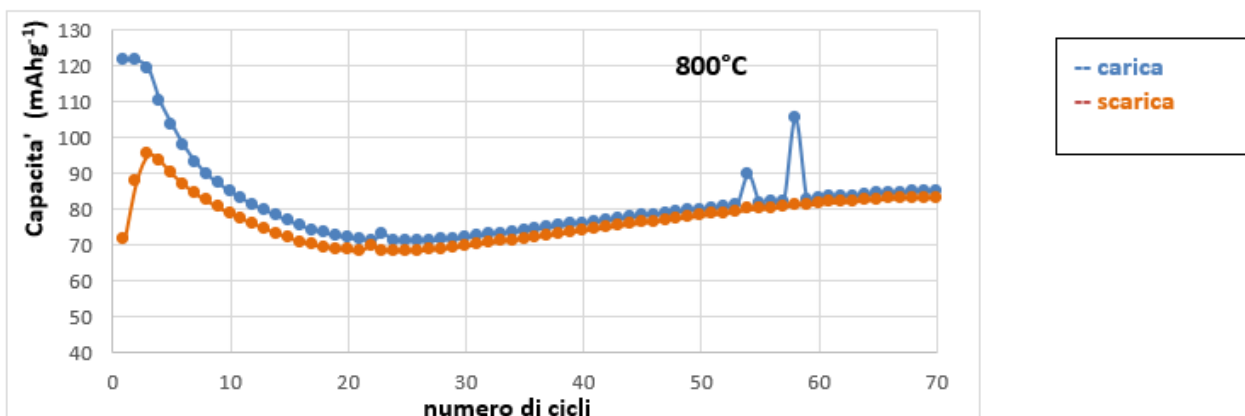
Le condizioni di sintesi di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  ritenute più rilevanti sono state selezionate per la preparazione di celle elettrochimiche da sottoporre a ciclagioni galvanostatiche. In tabella 11 sono riportate le condizioni di sintesi selezionate: non sono stati considerati i materiali reagiti con l'umidità atmosferica e sono stati testati solo i materiali calcinati sotto forma di pasticca.

Le prove consistono in ciclagioni galvanostatiche in una finestra di voltaggio tra 2.3V e 4.1V ad un C rate di C/10. Di tale caratterizzazione è stato analizzato il valore della capacità di scarica e la sua stabilità nel tempo.

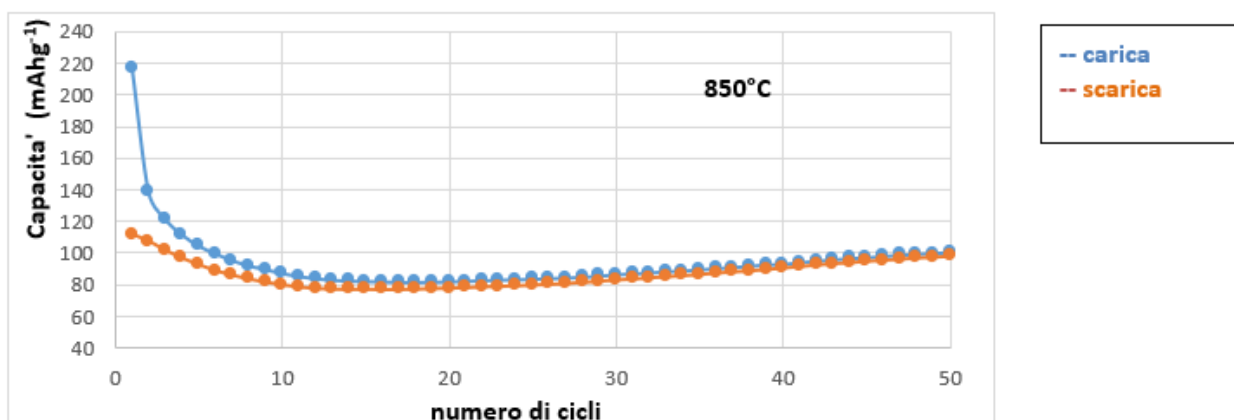
**Tab. 11. Riepilogo condizioni per la sintesi di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$**

Temperatura calcinazione	Reattività con umidità atmosferica	Capacità di scarica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 1 ciclo	Capacità di scarica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 20 cicli	Capacità di scarica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 40 cicli	Capacità di scarica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 70 cicli
800°C	assente	111	69	74	83
850°C	assente	70	79	91	
950°C	assente	100	100	105	
1050°C	assente	110	110		

Si osserva un aumento del valore della capacità di scarica all'aumentare della temperatura di calcinazione del materiale (figure 45 – 48). Alla temperatura di 800°C, benché la fase prevalente sia la  $\text{P}_2$  ritenuta vantaggiosa dal punto di vista elettrochimico, i bassi valori di capacità sono probabilmente dovuti alla presenza di carbonati residui che limitano la quantità di sodio effettiva capace di intercalare il materiale. All'aumentare della temperatura di calcinazione si osserva una stabilizzazione della fase mista  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3'$ , in concomitanza di un incremento del valore della capacità ed una stabilizzazione dei valori di capacità con il numero di cicli. La migliore prestazione si osserva per il campione calcinato a 1050°C in cui la prevalenza della fase  $\text{O}_3'$  assicura una capacità di scarica di  $110\text{mAhg}^{-1}$  costante per 20 cicli.



**Figura 45. Capacità specifica per celle con catodi a base di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 800°C.**



**Figura 46. Capacità specifica per celle con catodi a base di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 850°C.**



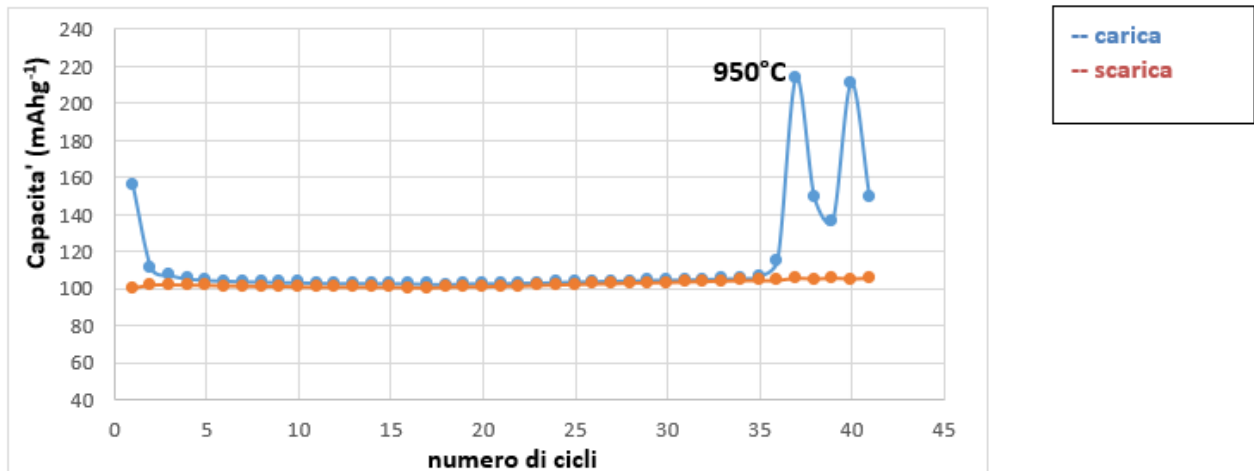


Figura 47. Capacità specifica per celle con catodi a base di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a  $950^\circ\text{C}$ .

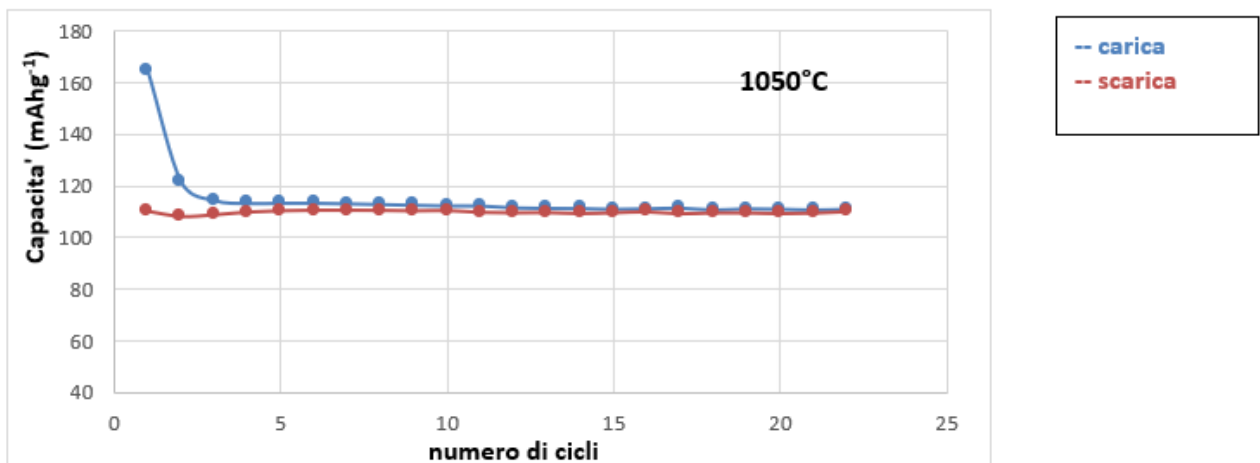


Figura 48. Capacità specifica per celle con catodi a base di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a  $1050^\circ\text{C}$ .

#### 4.5 Prove elettrochimiche su materiali di diversa composizione.

I materiali di stechiometria  $\text{Na}_{0.97}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  e  $\text{Na}_{0.60}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  sono stati calcinati alla temperatura di  $1050^\circ\text{C}$  e conservati in condizioni anidre fino alla caratterizzazione; la procedura di sintesi è descritta in sez. 4.1

Il materiale  $\text{Na}_{0.97}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$  che presenta il più alto contenuto di sodio (0.97 mol) sottoposto a ciclazione galvanostatica mostra i più alti valori di capacità specifica, con una capacità di scarica di  $117 \text{ mAhg}^{-1}$  costate per una durata di 20 cicli (fig. 49).

La riduzione del contenuto di sodio a 0.76 mol in  $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$  determina una riduzione della capacità specifica a  $94 \text{ mAhg}^{-1}$  dopo 23 cicli (fig. 50). Dal confronto con i valori di capacità ottenuti per il  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  e per il  $\text{Na}_{0.97}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$  si deduce una relazione lineare tra i valori di capacità di scarica specifica ed il contenuto di sodio nei materiali preparati alle condizioni sopra descritte.

Riducendo però il contenuto di sodio a 0.6 mol in  $\text{Na}_{0.60}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  i valori di capacità specifica tendono a salire, raggiungendo una capacità di scarica di  $104 \text{ mAhg}^{-1}$  dopo 9 cicli (fig. 51). Su tale materiale però ulteriori approfondimenti sulla struttura cristallografica alle diverse temperature di calcinazione sono

necessari, in quanto bassi contenuti di sodio favoriscono la stabilità delle fasi P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>[17], che hanno un comportamento elettrochimico diverso dalle fasi O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>' riscontrate nei materiali ad alto contenuto di sodio.

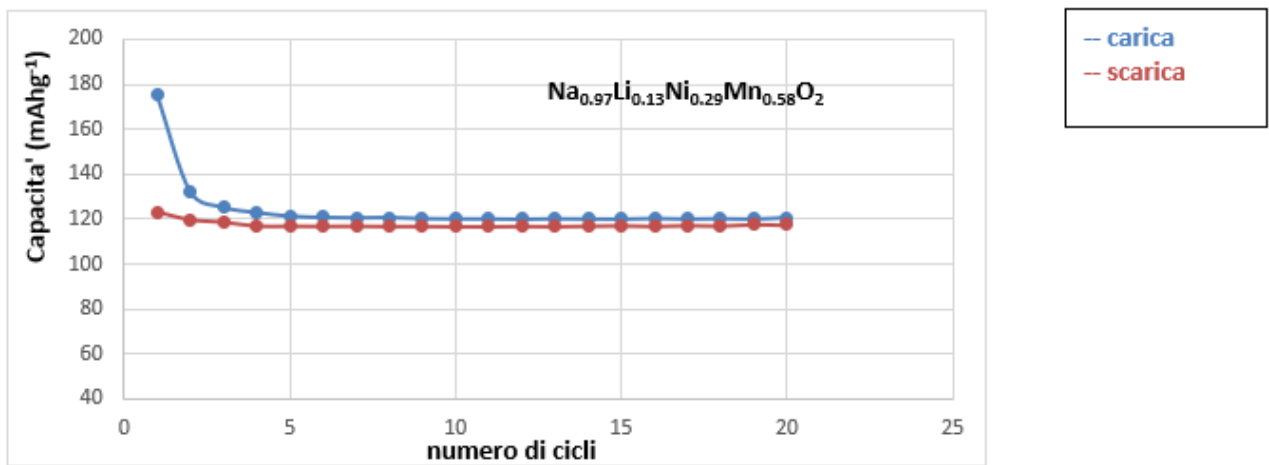


Figura 49. Capacità specifica per celle con catodi a base di  $\text{Na}_{0.97}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ .

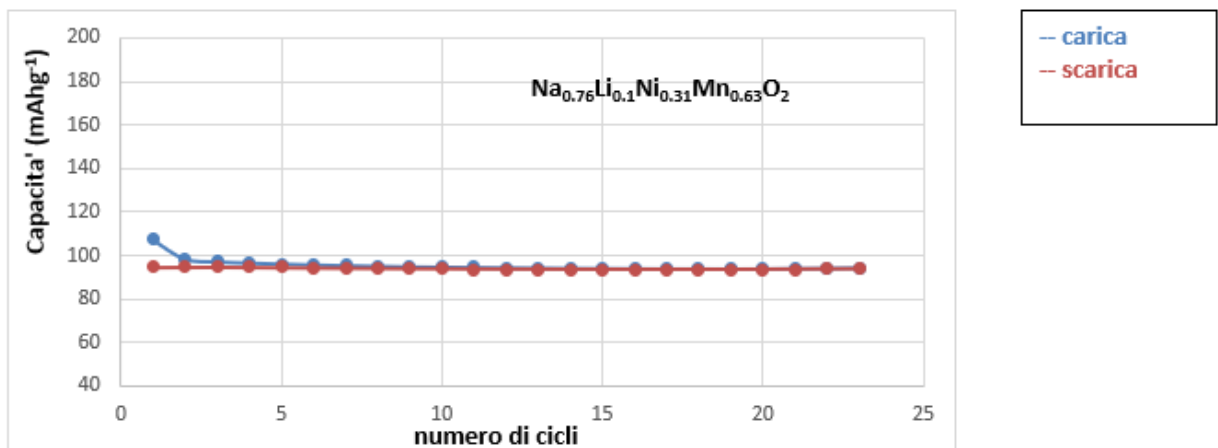


Figura 50. Capacità specifica per celle con catodi a base di  $\text{Na}_{0.76}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ .

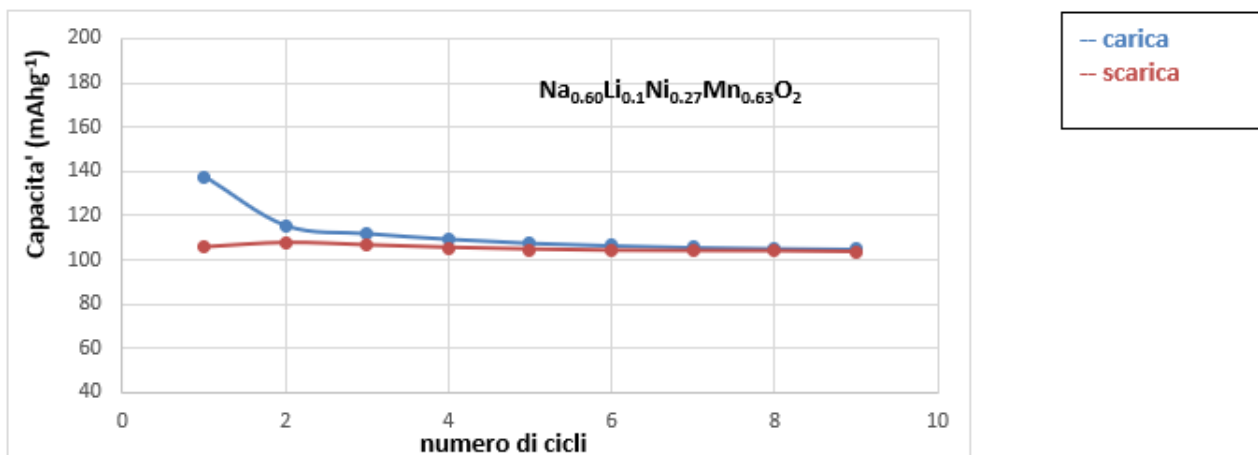


Figura 51. Capacità specifica per celle con catodi a base di  $\text{Na}_{0.60}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ .

## 5 Conclusioni

Composti di formula generale  $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{(1-y-z)}]\text{O}_\delta$ , sintetizzati da acetati dei metalli a  $800^\circ\text{C}$  dopo un processo di miscelazione con ball milling, che in linea teorica avrebbero potuto portare ad un aumento della capacità specifica rispetto al composto  $\text{Na}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]\text{O}_2$  studiato nell'annualità precedente, non hanno mostrato le proprietà elettrochimiche attese in termini di capacità specifica al ciclaggio. La caratterizzazione delle polveri ottenute con un processo di sintesi "single step", ha evidenziato che le polveri non apparivano omogenee in termini morfologici, chimici e cristallografici: contenevano oltre al composto di struttura P2 desiderato anche composti a base di nichel e nichel/litio. È stato pertanto deciso di fare un passo indietro per cercare di ottimizzare la sintesi ed ottenere un composto uniforme.

Con il metodo dello stato solido, ottenuto attraverso una serie di calcinazioni e macinazioni si è riusciti ad ottenere un composto omogeneo. Nella sintesi inoltre sono stati analizzati vari parametri di processo che hanno evidenziato come il materiale è sensibile all'umidità atmosferica. Alla luce di tali considerazioni sono state selezionate condizioni di sintesi che stabilizzano la fase  $\text{O}_3'$  alla temperatura di calcinazione di  $1050^\circ\text{C}$ . Celle elettrochimiche hanno fornito una capacità di scarica di  $110 \text{ mAhg}^{-1}$  con catodi a base di  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  e  $117 \text{ mAhg}^{-1}$  con catodi a base di  $\text{Na}_{0.97}\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.29}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ .

## 6 Riferimenti bibliografici

1. Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014, *114*, 11636– 11682.
2. Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagemuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B+C* 1980, *99*, 81– 85.
3. Wang, P.-F.; You, Y.; Yin, Y.-X.; Guo, Y.-G. Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Phase Transition, Air Stability, and Performance. *Adv. Energy Mater.* 2018, *8*, 1701912.
4. Lee, D. H.; Xu, J.; Meng, Y. S. An Advanced Cathode for Na-Ion Batteries with High Rate and Excellent Structural Stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, *15*, 3304–3312.
5. Sun, J.; Shen, J.; Wang, T. Electrochemical Study of  $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67-x}\text{MoxO}_2$  as Cathode Material for Sodium-Ion Battery. *J. Alloys Compd.* 2017, *709*, 481–486.
6. Xu, J.; Lee, D. H.; Clement, R. J.; Yu, X.; Leskes, M.; Pell, A. J.; Pintacuda, G.; Yang, X.-Q.; Grey, C. P.; Meng, Y. S. Identifying the Critical Role of Li Substitution in  $\text{P2-Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ) Intercalation Cathode Materials for High-Energy Na-Ion Batteries. *Chem. Mater.* 2014, *26*, 1260–1269.
7. Karan, N. K.; Slater, M. D.; Dogan, F.; Kim, D.; Johnson, C. S.; Balasubramanian, M. Operando Structural Characterization of the Lithium-Substituted Layered Sodium-Ion Cathode Material  $\text{P2-Na}_{0.85}\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$  by X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 2014, *161*, A1107–A1115.
8. Clement, R. J.; Bruce, P. G.; Grey, C. P. Review' Manganese Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.* 2015, *162*, A2589–A2604.
9. Zhao, C.; Yao, Z.; Wang, Q.; Li, H.; Wang, J.; Liu, M.; Ganapathy, S.; Lu, Y.; Cabana, J.; Li, B.; Bai, X.; Aspuru-Guzik, A.; Wagemaker, M.; Chen, L.; Hu, Y.-S. Revealing High Na-Content P2-Type Layered Oxides as Advanced Sodium-Ion Cathodes. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, *12*, 5742-5750.
10. R. Berthelot, D. Carlier and C. Delmas, *Nature Materials*, 2011, *10*, 74-80.
11. D. H. Lee, J. Xu and Y. S. Meng, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, *15*, 3304-3312.
12. M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaim and C. Delmas, *Nature Materials*, 2013, *12*, 74-80.
13. A.Aurora, L.Della Seta, P.Gislon, L.Silvestri, G.Tarquini, P.P. Prosini "Sintesi e caratterizzazione elettrochimica del  $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$  e prove di stabilità elettrochimica" Report RdS/PTR2019/

14. D. Kim et al *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 333–336
15. N.V. Nghia et al., *Ceramics International* **41** (2015) ,10199
16. Y. Lei, X.Li,L. Liu, G. Ceder, *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 5288-5296
17. D. Di Lecce, D. Campanella, J. Hassoun, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 23925-23933

## 7 Abbreviazioni ed acronimi

EDS	Spettroscopia a dispersione energetica
EDX	Spettroscopia a dispersione a raggi X
PM	peso molecolare
RDX	Diffrattometria a raggi X
SEM	microscopia elettronica a scansione
TGA	Analisi termogravimetrica