





# Sintesi della fase Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> "Li-rich" e studio delle sue proprietà strutturali ed elettrochimiche

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



Report RdS\_PTR2020\_164

SINTESI DELLA FASE LI<sub>1+X</sub>NI<sub>0.5</sub>MN<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> "LI-RICH" E STUDIO DELLE SUE PROPRIETÀ STRUTTURALI ED ELETTROCHIMICHE

M. Branchi, R. Poiana, M.A. Navarra Cento di Ricerca HYDRO-ECO, Dipartimento di Chimica Sapienza Università di Roma (UNIROMA1)

31 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: *LA53 - Sintesi di ossidi misti come materiale catodico ad elevato potenziale redox 2* Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali catodici ed elettrolitici ad alta tensione di lavoro" Responsabile scientifico ENEA: Claudia Paoletti Responsabile scientifico UNIROMA1-HydroEco: Maria Assunta Navarra





# Indice

SC	омм	IARIO	.4
1	IN	NTRODUZIONE	. 5
2	D	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	. 6
	2.1	Sintesi dei materiali	. 6
	2.2	CARATTERIZZAZIONI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI	6
3	C	ONCLUSIONI	4
4	R	IFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
5	A	BBREVIAZIONI E ACRONIMI	16

### Sommario

Le attività di ricerca hanno portato al raggiungimento degli obiettivi declinati in relazione al Deliverable "Sintesi della fase  $Li_{1+x}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  *Li-rich* e studio delle sue proprietà strutturali ed elettrochimiche" previsto per il mese 24.

Nello specifico tecnico, l'unità di ricerca HYDRO-ECO si è concentrata sul processo di extra-litiazione del materiale catodico LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, condotto sia per via elettrochimica, attraverso scarica galvanostatica fino al potenziale di 2.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, sia attraverso sintesi meccano-chimiche allo stato solido. In quest'ultimo caso il litio è stato usato sia come drogante, in parziale sostituzione degli ioni dei metalli di transizione Mn e Ni, ottenendo la fase Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.4</sub>O<sub>4</sub>, sia come additivo "in eccesso" nella struttura inalterata dello spinello, pervenendo alla stechiometria Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>. Tutti i materiali sintetizzati sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico, strutturale ed elettrochimico. Le ciclazioni galvanostatiche, in celle con anodo di litio metallico ed elettrolita commerciale, sono state condotte sia in un intervallo standard di potenziali 3.5  $\div$  5 V vs Li<sup>+</sup>/Li che in un intervallo esteso a 2.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, ottenendo una capacità aggiuntiva stabile garantita dal processo della coppia Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> sotto 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li. L'analisi della capacità differenziale ha permesso di distinguere i processi redox a carico delle singole specie metalliche e la loro reversibilità.





### 1 Introduzione

Il litio manganese ossido (LMO) a struttura spinello è stato intensamente studiato e proposto per sostituire il litio cobalto ossido, come catodo per batterie ad elevata densità di energia, per l'abbondanza in natura dei suoi elementi costituenti, il basso impatto ambientale e l'elevato grado di sicurezza. D'altro canto, la ricerca volta ad implementare la fase LMO deve affrontare il problema della dissoluzione del manganese durante le ciclazioni e la concomitante decomposizione catalitica dell'elettrolita. È ormai noto che la presenza di nichel bivalente, fino a 0.5 equivalenti, aumenti la quantità di Mn<sup>4+</sup> nella struttura spinello, limitando la formazione di manganese Mn<sup>3+</sup>. I potenziali redox delle coppie Ni 2+/3+ and 3+/4+ sono più alti di quelli del Mn, si trovano a circa 4.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, e la risultante struttura spinello LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) vede gli ioni nichel nei siti cristallografici precedentemente occupati dagli ioni manganese.

Un metodo per rendere questi materiali ancor più promettenti, soprattutto in termini di capacità, è un incremento del contenuto di litio, disponibile ai processi di intercalazione, all'interno della struttura [1]. Due strategie sono state proposte in letteratura per ottenere spinelli LNMO *lithium-rich*: i) metodi sintetici, che prevedono un quantitativo addizionale di precursore di litio nella fase preparativa del materiale [2]; ii) metodi elettrochimici di riduzione a basso potenziale [3].

Va tenuto a mente che tra 2 e 3 V *vs* Li<sup>+</sup>/Li ha luogo l'attività redox del manganese che porta alla formazione di ioni Mn<sup>3+</sup> in condizioni di scarica profonda. Scendendo sotto i 2 V si arriva alla specie Mn<sup>2+</sup> solubile che altera irreversibilmente la stabilità della struttura cristallina [4]. In presenza di Mn<sup>3+</sup> il materiale va inoltre incontro alla distorsione di Jahn-Teller che porta alla transizione di fase cristallina dalla struttura cubica disordinata fd-3m alla tetragonale I<sub>4</sub>/amd, intercalando ioni litio nei siti 16c [5]. Ebbene, alla fine del secolo scorso, Amine [6] fu il primo a provare l'intercalazione reversibile degli ioni litio nella struttura LNMO sfruttando il processo redox a carico della coppia Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> a potenziali sotto i 3 V, pervenendo ad un materiale sovra-litiato fino a 1.2 equivalenti di ioni litio. Il lavoro di Amin ha di fatto dimostrato la possibilità di guadagnare capacità extra da uno spinello LNMO ad alto potenziale, con una piccola diminuzione della tensione di lavoro e sfruttando i processi redox a carico di entrambi i metalli di transizione (nichel e manganese). È infine possibile contemplare l'aggiunta di ulteriori metalli di transizione come elementi droganti nello spinello *lithium-rich*, per contenere l'effetto destabilizzante degli ioni Mn<sup>3+</sup> nella struttura, soggetta alla distorsione Jahn-Teller, quando si opera in un intervallo più esteso di potenziali [7].

### 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

#### 2.1 Sintesi dei materiali

Nel presente lavoro è stata eseguito un processo sintetico meccano-chimico per l'ottenimento delle fasi spinello attraverso il metodo del ball-milling (già descritto nel report del primo anno) a partire dai precursori di manganese, nichel e litio (i.e. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sigma Aldrich). Come stabilito al primo anno di attività, le sintesi sono state effettuate impiegando 1 grammo di polveri precursori e rispettando un rapporto polveri: biglie pari a 1:20 in peso. Questo rapporto è stato ottimizzato a seguito di varie sintesi, che hanno permesso la contemporanea macinazione e attivazione delle polveri. Per ottenere materiali in grado di scambiare un numero di equivalenti di litio maggiore rispetto al campione LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, il precursore carbonato di litio è stato aggiunto in eccesso, al fine di ottenere due nuovi fasi: i) una in cui il litio sostituisca parzialmente nella struttura i metalli di transizione nichel e manganese (campione Li-doped); ii) l'altra in cui la stechiometria dello spinello LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> venga arricchita in litio (campione *Li-rich*). La macinazione è stata condotta per 6 ore con una frequenza di oscillazione a 25 Hz. Dopo ogni ora, lo strumento è stato messo in standby per circa 15 minuti per evitare un eccessivo surriscaldamento. A seguito di questo step iniziale, le polveri sono state calcinate in aria per 1h alla temperatura di 800oC. La temperatura impostata, così come la velocità di raffreddamento (10 °C/min), sono state opportunamente scelte al fine di evitare la produzione della fase ordinata dello spinello. Una temperatura inferiore sarebbe stata in grado di produrre delle polveri meno sinterizzate, ma è noto che una calcinazione condotta a temperature inferiori a 700 °C, così come una bassa velocità di raffreddamento, indurrebbero la formazione della fase ordinata [8].

CAMPIONE	ACRONIMO
LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	LNMO
Li <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.4</sub> Mn <sub>1.4</sub> O <sub>4</sub>	LD-LNMO
	(Li-doped)
Li <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	LR-LNMO
	(Li-rich)

Tabella 1. Campioni sintetizzati e relativi acronimi.

Vengono quindi considerati 3 campioni a differente composizione, come riportato in Tabella 1.

Il campione LNMO, ottenuto attraverso la stessa tipologia di sintesi, viene considerato come riferimento a cui paragonare le prestazioni dei materiali "Li-rich" o "Li-doped" in esame.

#### 2.2 Caratterizzazioni e discussione dei risultati

Il controllo delle fasi risultanti dalle sintesi è stato effettuato tramite diffrazione dei raggi-x sulle polveri. I relativi pattern di diffrazione sono riportati in Figura 1. Tale analisi strutturale è stata eseguita attraverso il diffrattometro Rigaku Ultima+ Diffractometer ( $Cu-K_{\alpha}$ ). I diffrattogrammi sono stati analizzati attraverso il software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) utilizzando il metodo Rietveld.

Tutti i campioni presentano la fase disordinata dello spinello detta *Fd3m*, questo a conferma del successo della via sintetica impiegata.







Figura 1. Diffrattogrammi dei campioni in studio: Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.4</sub>O<sub>4</sub> in blu, Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> in rosso, ed LNMO in nero. I picchi di riferimento per la fase Fd-3m sono riportati in fondo in verde.

Generalmente il drogaggio di una struttura cristallina causa la distorsione della cella cristallina, quindi sono stati calcolati i parametri strutturali attraverso un'analisi Rietveld (Tabella 2). Si può notare, che sia a seguito del drogaggio che a seguito del semplice arricchimento in litio, si ha un aumento, se pur contenuto, del parametro *a* dei campioni per effetto della distorsione del reticolo cristallino. Per quanto riguarda le dimensioni medie dei cristalliti, queste risultano pari ad 83.3 nm per il campione LD-LNMO e a 97.2 nm per LR-LNMO, quindi inferiori al valore ottenuto per il campione di riferimento LNMO. Questi dati confermano l'effettiva variazione della struttura spinello. In tutte le fasi è inoltre presente un'impurezza di Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O segregata (cosiddetta "rock-salt"). Come riportato in letteratura, tracce di questa impurezza risultano essere sempre presenti in materiali derivanti da sintesi meccano-chimiche [9]. Negli spinelli drogati con Ferro, presentati nel primo rapporto tecnico del 2019, tale impurezza sembrava scomparire, qui al contrario il picco caratteristico dell'impurezza Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O a 2θ pari a 39.5°, 43.6° and 63.3° (COD database, ref. 1541402) sembra allargarsi nei campioni Li-rich/doped rispetto al riferimento LNMO.

Campione	LNMO	LR-LNMO	LD-LNMO	
Cell Parameter a / Å	8.171	8.174	8.180	
Cristallite size / nm	113.5	97.2	83.3	

Tabella 2. Analisi Rietveld	l dei parametr	i reticolari realizzata	con software MAUD.
-----------------------------	----------------	-------------------------	--------------------

Lo studio morfologico, attraverso l'impiego della microscopia elettronica a scansione (SEM), ha confermato per tutti i campioni l'ottenimento di dimensioni sub-micrometriche, già ricavate per i cristalliti dall'analisi in Tabella 2, e di strutture cubiche disordinate, come riportato a titolo di esempio in Figura 2.



Figura 2. Micrografia SEM del campione LNMO.

Le prestazioni elettrochimiche dei materiali catodici proposti sono state analizzate mediante misure galvanostatiche assemblando celle con anodo di metallo al litio ed elettrolita commerciale LP30, composto da LiPF<sub>6</sub> 1M disciolto in una miscela di etilen carbonato, EC, e dimetilcarbonato, DMC, in eguale rapporto volumetrico. Il catodo viene preparato mescolando il materiale attivo sintetizzato con un carbone conduttore (Super P carbon della Timcal, 10% in peso) e con una polvere di polivinilidene difluoruro (PVdF, Solvay, 10% in peso) che funge da legante, in una giara di agata utilizzando N-Metil-2-Pirrolidone (NMP, Sigma Aldrich) come solvente. La sospensione liquida ottenuta viene quindi colata a lama su un foglio di alluminio e riscaldata a 70 ° C per ottenerne un film. Gli elettrodi vengono quindi tagliati in dischi (Ø = 10 mm) ed essiccati a 110 °C sottovuoto prima di riporli in una dry-box riempita di Argon (H<sub>2</sub>O < 1 ppm, O<sub>2</sub> < 1 ppm) ed utilizzarli come elettrodi in cella. Le ciclazioni galvanostatiche sono state eseguite con un galvanostato Maccor Serie 4000 in un intervallo di potenziale elevato, fino a 5 V rispetto a Li<sup>+</sup>/Li, a diverse densità di corrente.

In tabella 3 viene riportata la capacità specifica teorica ( $C_{Th}$ ) dei tre materiali, calcolata secondo l'equazione 1, dove *t* è il tempo espresso in secondi, *F* è la costante di Faraday, *MW* è il peso molecolare.

$$C_{Th} = \frac{F}{t*MW} = \frac{96485}{3600*MW} = \frac{26.8014}{MW}$$
 Eq.1

Tabella 3. Ca	pacità speci	ifiche teorich	e dei tre	materiali	catodic

Campione	LNMO	LR-LNMO	LD-LNMO	
Capacità specifica teorica / mAh g <sup>-1</sup>	146.7	145.6	155.2	





Si riportano in Figura 3 e 4 rispettivamente i valori di capacità in funzione dei cicli e il profilo di potenziale delle tre celle ciclate nell'intervallo di potenziale  $3.5 \div 5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  ad una densità di corrente di 0.2-0.3 mA cm<sup>-2</sup> (pari a 150 mAh g<sup>-1</sup>).



Figura 3. Comportamento di carica e scarica in termini di capacità specifica dei nuovi spinelli arricchiti di litio  $Li_{1.2}Ni_{0.4}Mn_{1.4}O_4$  (LD-LNMO) in blu e  $Li_{1.2}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (LR-LNMO) in rosso, insieme al riferimento LNMO in nero. Configurazione di cella: Li|LP30|catodo. Intervallo di potenziale: 3.5-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Densità di carica costante: 1C (150 mAh g<sup>-1</sup>).



Figura 4. Profili di potenziale in termini di equivalenti di litio al 25° ciclo. Configurazione di cella: Li|LP30|catodo. Intervallo di potenziale: 3.5-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Densità di carica costante: 1C (150 mAh g<sup>-1</sup>).

Le prestazioni delle strutture di spinello arricchite di litio mostrano una frazione di equivalenti di litio scambiati inferiore al riferimento LNMO, probabilmente a causa di una diffusione limitata degli ioni di litio

dalla struttura. Stimando una capacità specifica teorica di 155,2 mAh g<sup>-1</sup> per LD-LNMO e 145,6 mAh g<sup>-1</sup> per LR-LNMO (vedi Tabella 3), il primo materiale si dimostra migliore rispetto al secondo raggiungendo 0,65 equivalenti di ioni litio interessati alle reazioni di intercalazione. Il campione LD-LNMO garantisce infatti valori ci capacità specifica migliori rispetto a LR-LNMO, seppur inferiori al riferimento LNMO, ed una miglior efficienza coulombica fin dai primi cicli.

In Figura 5 sono riportati cicli selezionati del test galvanostatico di cui sopra, per comprendere meglio l'evoluzione delle reazioni elettrochimiche al procedere dei cicli di carica e scarica.

L'eccesso di litio presente nel reticolo sembra avere un effetto negativo sulle prestazioni elettrochimiche dei nuovi materiali catodici proposti, sia nel caso del reticolo di spinello arricchito che in quello drogato con ioni di litio. Nello specifico, l'arricchimento di litio fino a 1.2 equivalenti nel reticolo di spinello LNMO influenza negativamente la capacità di intercalazione anche più della sostituzione del litio nel reticolo. Al contrario, entrambi i nuovi materiali catodi mostrando una ritenzione di capacità al procedere dei cicli leggermente migliore rispetto allo spinello di riferimento. Come si evince dai grafici di capacità differenziale (figura 5.b), la reversibilità del processo di intercalazione è garantita per tutti i 200 cicli, ma le sovratensioni riferite al processo redox Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup> appaiono maggiori in LD-LNMO e LR-LNMO. In sostanza, metà della quantità totale di litio disponibile nella struttura partecipa effettivamente al processo di intercalazione, il resto della concentrazione di ioni litio si comporta invece come un impedimento per il corretto meccanismo della cella.







Figura 5. a) profili di potenziale (sinistra), b) capacità differenziale (destra) al ciclo n. 25, 50, 100, 150 e 200 per le tre celle in esame. Configurazione di cella: Li|LP30|catodo. Intervallo di potenziale: 3.5-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Densità di carica costante: 1C (150 mAh g<sup>-1</sup>).

Nel tentativo di sfruttare l'elevato contenuto di litio presente in queste nuove strutture si è deciso di estendere l'intervallo di potenziale operativo fino a 2,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, mantenendo 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li come limite di potenziale superiore. Strutture LNMO extra-litiate fino a 1.2 equivalenti di Li<sup>+</sup> si formano solitamente dopo una scarica profonda fino a 2.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li; quindi, le strutture ottenute dalla sintesi potrebbero effettivamente sopportare una maggior intercalazione di ioni litio nel reticolo senza eccessive distorsioni. I risultati del comportamento di carica e scarica galvanostatica dei tre campioni in un intervallo di potenziale esteso fino a 2.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li sono riportati in Figura 6.



Figura 6. a (sinistra): comportamento di carica e scarica in termini di capacità specifica dei nuovi spinelli arricchiti di litio Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.4</sub>O<sub>4</sub> (LD-LNMO) in blu e Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (LR-LNMO) in rosso, insieme al riferimento LNMO in nero. b (destra): profili di potenziale in termini di equivalenti di litio al 25° ciclo. Configurazione di cella: Li|LP30|catodo. Intervallo di potenziale: 2.3-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Densità di carica costante: 1C (150 mAh g<sup>-1</sup>).

Le prestazioni elettrochimiche di entrambe le strutture extra litiate in un intervallo di potenziale esteso dimostrano l'effettivo guadagno in termini di capacità quando si scarica in profondità il materiale catodico attivo. I valori di capacità di carica e scarica di LD-LNMO e LR-LNMO sono quasi completamente sovrapposti, raggiungendo 150 mAh g<sup>-1</sup> come valore massimo, dimostrando una migliore ritenzione di capacità rispetto al campione di riferimento LNMO e un guadagno effettivo di oltre 50 mAh g<sup>-1</sup> rispetto alle prestazioni elettrochimiche nel classico range di potenziale operativo 3.5-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Sulla base dei precedenti calcoli di capacità teorica, la quantità di litio scambiata dalle strutture in esame migliora con l'aumento dell'intervallo del potenziale di lavoro, raggiungendo esattamente 1 equivalente di ioni di litio nel reticolo di spinello LR-LNMO. Il processo di riduzione del Mn a bassi potenziali di scarica appare completo nei campioni extra litiati: qui infatti (figura 6.b) la linea di potenziale finisce graficamente perpendicolare all'asse x evidenziando che il processo corrispondente è praticamente completo. L'evoluzione del processo di intercalazione al procedere dei cicli è meglio evidenziata dai profili di potenziale e dai grafici di capacità differenziale, rappresentati in fig. 7 per i 3 campioni investigati.





I profili di potenziale ottenuti con i tre materiali sono molto simili (figura 7.a). La pendenza osservata nel processo di carica da 2.3 V vs a Li<sup>+</sup>/Li è comparabile, il che significa che la quantità di Mn<sup>3+</sup> formata durante le reazioni elettrochimiche è comparabile in tutti i campioni. La migliore stabilità delle strutture extra-litiate è evidente nei primi 50 cicli (si osservi la sovrapposizione dei profili di potenziale dei primi due cicli selezionati) mentre nella cella contenente il materiale di riferimento LNMO si osserva una graduale diminuzione di capacità dal 10° ciclo in poi. Infatti, i profili di tensione relativi al campione LNMO finiscono in scarica con una pendenza ancora evidente, dimostrando che parte del precedente processo di intercalazione è ancora in corso e non concluso. Dai grafici di capacità differenziale (figura 7.b) le osservazioni più significative si riscontrano a potenziali corrispondenti alle reazioni redox del nichel. Le principali differenze tra LNMO di riferimento e LD-LNMO o LR-LNMO riguardano gli andamenti in scarica. Infatti, i 2 picchi di riduzione riferiti ai due potenziali redox del Ni iniziano a sovrapporsi in tutti i campioni con la formazione di un unico ampio picco; in LD-LNMO e LR-LNMO extra-litiati, però, questo effetto è seguito da uno spostamento del picco di riduzione a potenziali più bassi, aumentando così le sovra-tensioni





associate al processo redox del nichel rispetto al riferimento LNMO. Questo effetto è tuttavia accoppiato ad una buona ritenzione di capacità, legata al processo di ossidoriduzione del manganese a bassi potenziali, negli spinelli extra-litiati, mentre lo spinello LNMO mostra una costante perdita in tutti i contributi di capacità al procedere della ciclazione.



Figura 8. comportamento di carica e scarica in termini di capacità specifica dei nuovi spinelli arricchiti di litio Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.4</sub>O<sub>4</sub> (LD-LNMO) in blu e Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (LR-LNMO) in rosso, insieme al riferimento LNMO in nero. Configurazione di cella: Li|LP30|catodo. Intervallo di potenziale: 2.3-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Densità di carica variabile.

La Figura 8 mostra un "rate-capability test", effettuato impostando 10 cicli iniziali di carica-scarica alla stessa corrente adottata nelle misure mostrate in precedenza («1C», 150 mA g<sup>-1</sup>), poi 10 cicli a 15 mA g<sup>-1</sup>, 10 a 30 mA g<sup>-1</sup>, 10 a 37.5 mA g<sup>-1</sup> ed infine 60 cicli a 75 mA g<sup>-1</sup>. Come già osservato, alla corrente convenzionale 1C il campione di riferimento LNMO mostra capacità maggiori ma la situazione cambia quando la densità di corrente viene abbassata. Nonostante non si riscontri alcuna linearità tra il valore di capacità ottenuta e la corrente impostata, appare evidente che basse *C-rate* facilitino il processo di intercalazione/deintercalazine dello ione litio nella struttura extra-litiata, in particolare nel campione LD-LNMO. L'importante capacità aggiuntiva, legata al processo redox a carico del manganese a bassi potenziali, e riscontrabile solo a densità di corrente limitata nei campioni extra-litiati, è quindi legata alla diffusione del litio e limitata da sovratensioni cinetiche.

### 3 Conclusioni

Lo spinello di LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> è considerato fra i catodi più promettenti per lo sviluppo di batterie ad alto potenziale ed elevata densità energetica di prossima generazione, in particolare se accoppiato ad anodi di litio metallico ed elettroliti allo stato solido (*generation 4c batteries*). Tuttavia, il suo utilizzo è legato al miglioramento della ciclabilità nel tempo e alla stabilità connessa all'interfaccia catodo-elettrolita.

Nella presente attività di ricerca sono stati ottenuti campioni di spinello arricchiti in litio, le cui proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche sono state caratterizzare per ottimizzarne la stechiometria.

Come via sintetica, è stato applicato con successo un processo meccano-chimico, partendo da reagenti a basso costo, che ha portato alla formazione di nanoparticelle della fase disordinata desiderata *Fd3m*. L'effettiva stechiometria alterata dei campioni è stata confermata dalla distorsione riscontrata nei parametri reticolari di cella attraverso la diffrazione dei raggi x, che ha anche evidenziato in tutti i campioni la presenza di impurezze segregate cosiddette *rock-salt*. La microscopia elettronica ha confermato l'ottenimento di particelle di dimensioni sub-micrometriche e di strutture cubiche disordinate.

I test galvanostatici di carica e scarica hanno dimostrato capacità specifiche inferiori nei materiali arricchiti in litio rispetto allo spinello di riferimento LNMO, se condotti nel classico intervallo di potenziale 3.5-5 V vs Li<sup>+</sup>/Li ed elevate densità di corrente pari a 1C. Al contrario, i risultati più interessanti sono stati ottenuti con le strutture extra-litiate operando nella finestra di potenziale estesa fino a 2.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li. L'arricchimento in litio della struttura spinello favorisce la reversibilità del processo a carico del manganese a bassi potenziali e migliora la reversibilità dell'intercalazione/de-intercalazione del litio, portando ad una maggiore ritenzione di capacità rispetto al campione LNMO di riferimento. In particolare, la struttura LD-LNMO, in cui il litio in eccesso sostituisce i metalli di transizione, ha dimostrato le prestazioni migliori in termini di stabilità e capacità aggiuntiva in test condotti a densità di corrente limitata.

In conclusione, la strategia di aumentare la quantità di ioni litio scambiabili ha portato a strutture spinello con ottima stabilità, in grado di ottenere un guadagno in termini di capacità specifica dalla coppia redox del manganese a potenziali inferiori a 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Tali strutture spinello arricchite in litio, operanti in un intervallo di potenziale esteso, mostrano quindi un'interessante prospettiva per applicazioni dove l'abbassamento del potenziale medio di lavoro è bilanciato dall'aumento della capacità specifica e della stabilità del reticolo, quest'ultima ulteriormente migliorabile attraverso possibili trattamenti chimici o fisici post-sintesi.





### 4 Riferimenti bibliografici

[1] G. Gabrielli, M. Marinaro, M. Mancini, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, "A new approach for compensating the irreversible capacity loss of high-energy Si/C|LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> lithium-ion batteries", Journal of Power Sources 351 (2017) 35-44.

- [2] Xue, Y. et al. Study on LixNi0.5Mn1.5O4 (x = 0.8, 0.9, 1, 1.1, and 1.2) high-voltage cathode for lithium-ion batteries. Ionics (Kiel). 24, 3317–3323 (2018).
- [3] Mancini, M. et al. A High-Voltage and High-Capacity Li1+x Ni0.5 Mn1.5 O4 Cathode Material: From Synthesis to Full Lithium-Ion Cells. ChemSusChem 9, 1843–1849 (2016).
- [4] Betz, J. et al. Understanding the impact of calcination time of high-voltage spinel Li1+xNi0.5Mn1.5O4 on structure and electrochemical behavior. Electrochim. Acta 325, (2019).
- [5] Lee, E. S., Nam, K. W., Hu, E. & Manthiram, A. Influence of cation ordering and lattice distortion on the charge-discharge behavior of LiMn 1.5 Ni 0.5 O 4 Spinel between 5.0 and 2.0 v. Chem. Mater. 24, 3610–3620 (2012).
- [6] Amine, K., Tukamoto, H., Yasuda, H. & Fuiita, Y. A New Three-Volt Spinel Li1+xMn1.5Ni0.5O4 for Secondary Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc. 143, 1607–1613 (1996).

[7] Lee, E. S. & Manthiram, A. Influence of doping on the cation ordering and charge-discharge behavior of LiMn1.5Ni0.5-xMxO4 (M = Cr, Fe, Co, and Ga) spinels between 5.0 and 2.0 V. J. Mater. Chem. A 1, 3118–3126 (2013).

[8] J. Yang, X. Han, X. Zhang, F. Cheng, J. Chen, Spinel LiNi0.5Mn1.5O4 cathode for rechargeable lithiumion batteries: Nano vs micro, ordered phase (P4<sub>3</sub>32) vs disordered phase (Fd3m). Nano Res. 6, 679 (2013).

[9] L. H. Chi, N. N. Dinh, S. Brutti, B. Scrosati, Synthesis, characterization, and electrochemical properties of 4.8 V LiNi0.5Mn1.5O4 cathode material in lithium-ion batteries. Electrochim. Acta 55, 5110 (2010).

## 5 Abbreviazioni e acronimi

Fd3m	fase cristallina disordinata dello spinello
LD-LNMO	campione di Li <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.4</sub> Mn <sub>1.4</sub> O <sub>4</sub>
LR-LNMO	campione di Li <sub>1.2</sub> Ni <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>
LNMO	campione di LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>
Li	elemento chimico Litio
LP30	soluzione commerciale a base di LiPF <sub>6</sub> , dimetil carbonato, etilen carbonato
Mn	elemento chimico Manganese
Ni	elemento chimico Nichel
0	elemento chimico Ossigeno
OCV	tensione a circuito aperto (open circuit voltage)
P4332	fase ordinata dello spinello
SEM	microscopia a scansione elettronica
XRD	diffrazione a raggi x





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

Tesi di Dottorato:

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

#### Articoli:

- Ruggero Poiana, Ernestino Lufrano, Akiko Tsurumaki, Cataldo Simari, Isabella Nicotera and Maria Assunta Navarraa, Electrochimica Acta, submitted:

"Stable and Versatile Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Li-batteries"

- Giovanna Maresca, Akiko Tsurumaki, Naoki Suzuki, Koji Yoshida, Fausto Croce, Stefania Panero, Yuichi Aihara, Maria Assunta Navarra, Electrochimica Acta, submitted: "Enhanced cycling performances of Sn-C composite anodes in all-solid-state batteries with sulfide-based

glass electrolytes"

- M.A. Navarra, A. Tsurumaki, F. M. Vitucci, A. Paolone, O. Palumbo, S. Panero, Batteries & Supercaps,

2020, 3, 1112-1119:

"A novel Li<sup>+</sup>-conducting polymer membrane gelled by fluorine-free electrolyte solutions for Li-ion batteries"

Presentazioni a convegni:

 ISE 2020 "71<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry", Belgrado, Serbia, 30 Agosto – 4 Settembre 2020 (trasformato in on-line meeting, a causa dell'emergenza COVID-19). <u>Ruggero Poiana</u>, Akiko Tsurumaki, Ernestino Lufrano, Cataldo Simari, Isabella Nicotera, Maria Assunta Navarra:

"Preparation and properties of a versatile gel polymer electrolyte for safer high voltage lithium batteries". Poster.

 Seminario su invito del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", nell'ambito del Progetto "Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022". Università di Bologna (on-line meeting). 13 Luglio 2020. <u>Maria Assunta Navarra</u>:

"Lithium-ion batteries for a sustainable energy storage". Orale.

- Nano Innovation 2020, Roma, Italia, 15-18 settembre 2020. Maria Assunta Navarra:

" Ca-batteries: an emerging storage technology". Orale.

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

NAVARRA Maria Assunta / PhD / Ricercatore / Responsabile scientifico: si laurea in Chimica con lode (2002) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza dei Materiali (2006) presso Sapienza Università di Roma. Riceve due importanti riconoscimenti: il Premio di Dottorato 2007 "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora", della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana e il Premio Eni Italgas "Debutto nella Ricerca", XIX edizione. Svolge lunghi periodi di formazione all'estero presso Chalmers University of Technology (Göteborg, Svezia), Hunter College of CUNY (New York City, USA), Case Western Reserve University (Cleveland, USA), Center for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW, Ulm, Germania), instaurando proficue e durature collaborazioni. E' titolare degli insegnamenti "Chimica dei Beni Culturali e Metodi Elettrochimici" (LM Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali) e "Sistemi di Produzione e Accumulo dell'Energia" (LM Chimica Industriale). E' membro del comitato direttivo del Centro di Ricerca HYDRO-ECO di Sapienza e del collegio del Dottorato in Modelli Matematici per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e Nanoscienze. E' afferente al CNR ITAE, ad INSTM, all'associazione GISEL (Gruppo Italiano Sistemi di accumulo ELettrochimico di energia) e socio fondatore di "Eco Recycling", SPIN OFF di trasferimento tecnologico di Sapienza. In possesso di Abilitazione Scientifica Nazionale nei settori 03/A2 -Modelli e Metodologie per le Scienze Chimiche (I e II fascia), 03/B1 - Fondamenti delle Scienze Chimiche e dei Sistemi Inorganici (I e II fascia) e 03/B2 – Fondamenti chimici delle Tecnologie (II fascia). Ha un'esperienza pluridecennale nello studio di materiali funzionali per l'accumulo e la produzione elettrochimica d'energia. Autore di 85 articoli scientifici in riviste internazionali, 4 proceeding, 4 articoli in riviste nazionali, 1 capito di libro e 1 brevetto (EU/USA). 1800 citazioni, H-index 24 (Scopus).

**BRANCHI Mario / PhD / Assegnista di Ricerca**: si laurea in chimica con lode nel 2014, presso l'università degli Studi di Roma "La Sapienza" e consegue nel 2018 il titolo di dottore di ricerca in "Materials for Health, Environment and Energy" presso l'Università di Roma Tor Vergata con la tesi dal titolo "Development of high performance membranes for redox flow battery". Ha ricevuto un premio per miglior contributo scientifico nel 2017 da parte dell'associazione Aicing ed è stato vincitore di due bandi di avvio alla ricerca, finanziati da Sapienza Università di Roma, per materiali catodici per batterie al litio ad alto potenziale. La sua formazione è incentrata sull'elettrochimica e sulla ricerca di materiali per sistemi di accumulo e conversione energetica. Autore di 8 articoli scientifici in riviste internazionali, 1 proceeding, ed 1 brevetto Nazionale. 60 citazioni, H-index 4 (Scopus).

**POIANA Ruggero / Dottorando**: ha conseguito la laurea triennale in Chimica nel 2014 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma Sapienza e la laurea magistrale in Fotochimica e Materiali Molecolari nel 2017 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Bologna Alma Mater. Ha ricevuto il Premio di Laurea Magistrale 2019 "Biologic s.a.s.", assegnato dalla Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana. La sua formazione accademica è improntata sull'elettrochimica nelle sue applicazioni in campo energetico e biosensoristico. Sta completando il XXXIII ciclo di Dottorato in Scienze Chimiche presso l'Università di Roma La Sapienza; il progetto di dottorato si focalizza sullo sviluppo di materiali elettrodici ed elettrolitici innovativi per il loro impiego in dispositivi di accumulo a base di litio a potenziali di lavoro elevati. Vincitore di un bando di avvio alla ricerca, finanziato da Sapienza Università di Roma. 2 pubblicazioni scientifiche in riviste internazionali. 18 citazioni, H-index 2 (Scopus).