



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione strutturale di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ e valutazione dell'effetto del doping sulle sue proprietà elettrochimiche

Arcangelo Celeste, Mariarosaria Tuccillo, Antonino Santoni,
Priscilla Reale, Sergio Brutti, Laura Silvestri

CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DI $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ E VALUTAZIONE DELL'EFFETTO DEL DOPING SULLE SUE PROPRIETÀ ELETTROCHIMICHE

A. Celeste, A. Santoni, P. Reale, L. Silvestri (ENEA)

A. Celeste, M. Tuccillo, S. Brutti (Università di Roma Sapienza)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: LA27 – *Catodi lamellari e/o spinello per batterie litio ione 3*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 3 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 4 |
| 2 MATERIALI E METODI..... | 5 |
| 2.1 SINTESI DEI MATERIALI | 5 |
| 2.2 TECNICHE SPERIMENTALI | 5 |
| 2.2.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica</i> | 5 |
| 2.2.2 <i>Preparazione elettrodi e assemblaggio celle</i> | 5 |
| 2.2.3 <i>Caratterizzazione elettrochimica</i> | 6 |
| 2.2.4 <i>XRD in operando</i> | 6 |
| 3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 7 |
| 3.1 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DI $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ E ANALISI POST MORTEM DEGLI ELETTRODI..... | 7 |
| 3.1.1 <i>Studio della struttura elettronica mediante XANES e XPS</i> | 7 |
| 3.1.2 <i>Studio dei processi elettrochimici mediante voltammetria ciclica</i> | 8 |
| 3.1.3 <i>Misure XRD in operando su cella elettrochimica</i> | 9 |
| 3.1.4 <i>Analisi post mortem degli elettrodi a base di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ dopo ciclazione galvanostatica in cella a litio</i> | 12 |
| 3.2 EFFETTO DEL DOPING SULLE PROPRIETÀ ELETTROCHIMICHE DI $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ | 14 |
| 3.2.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica</i> | 14 |
| 3.2.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica</i> | 16 |
| 4 CONCLUSIONI | 17 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 19 |

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati i lavori relativi alla LA 14 - Catodi lamellari e/o spinello per batterie litio ione. Durante il primo semestre del 2021, l'attività sperimentale si è focalizzata principalmente sul caratterizzare ulteriormente il materiale lamellare privo di cobalto e a basso contenuto di nichel ($\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$) che, tra quelli sviluppati negli anni precedenti, aveva mostrato le più interessanti proprietà elettrochimiche. Nello specifico, sono state fatte misure di: 1) spettroscopia Raman e misure di diffrazione di raggi X (linea MCX, sincrotrone ELETTRA) e i dati sono stati analizzati mediante raffinamento Rietveld, in modo da valutarne le caratteristiche strutturali sia a lungo che a corto raggio; 2) spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e spettroscopia di assorbimento nella regione XANES (linea XAFS, sincrotrone ELETTRA) per valutare gli stati di ossidazione dei metalli presenti nella struttura, sia a livello di bulk che superficiale; 3) voltammetrie cicliche per identificare i processi elettrochimici; 4) misure XRD in operando per studiare l'evoluzione strutturale del materiale durante il primo ciclo di carica/scarica e 5) misure ex-situ XRD, Raman e FE-SEM su elettrodi *post mortem* per verificarne l'integrità dopo lunghi cicli di carica/scarica.

Nel corso del secondo semestre, invece, si è passati a verificare l'effetto del doping sulle proprietà elettrochimiche di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$. Allo scopo, sono stati sviluppati 6 ulteriori materiali con doping Fe in sostituzione parziale di Mn e/o Ni. I materiali ottenuti sono stati, poi, studiati mediante tecniche di caratterizzazione chimico-fisica, quali diffrazione di raggi X, spettroscopia Raman e microscopia elettronica e tecniche di caratterizzazione elettrochimica, come le ciclazioni galvanostatiche.

1 Introduzione

Nel corso del PTR 2019-2021, sono stati studiati diversi ossidi misti a struttura lamellare-spinello o lamellare-lamellare, per il loro utilizzo come elettrodi positivi in batterie litio-ione. Tra i materiali sviluppati è stato scelto un materiale del tipo *Li-rich* lamellare-lamellare, privo di cobalto e a basso contenuto di nichel con formula $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$, che ha mostrato eccellenti proprietà elettrochimiche. L'interesse nei confronti di tale materiale è dovuta principalmente a due fattori: i materiali di tipo *Li-rich* rappresentano una valida alternativa ai catodi attualmente presenti in commercio perché in grado di erogare capacità specifiche ($>250 \text{ mAhg}^{-1}$) ed energie (fino a 900 WhKg^{-1}) maggiori;¹⁻⁶ e, non essendo presente nella sua struttura il cobalto e avendo minimizzato la quantità di nichel, ha un impatto positivo sia a livello di compatibilità ambientale sia a livello di costo.⁷⁻⁹

Per quanto riguarda il primo fattore, bisogna considerare l'aspetto chimico e strutturale di tali materiali. In generale, gli ossidi misti di metalli di transizione ricchi di litio, i cosiddetti *Li-rich transition metals layered oxides* (LRLO) possono essere descritti con la formula generale $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, dove M rappresenta i metalli di transizione come Ni, Mn o Co. Il litio è sovra stechiometrico e nella struttura cristallina va ad occupare parzialmente i siti atomici dei metalli di transizione.^{1,2} L'elevata capacità specifica che tali materiali sono in grado di erogare non deriva solo dai processi redox a carico dei metalli di transizione, ma soprattutto da una reazione redox anionica a carico dell'ossigeno (O^{2-}/O^-) che è responsabile della maggior parte della capacità sviluppata durante la prima carica.² Tale reazione avviene a potenziali maggiori di 4.2-4.3V vs Li e può portare al rilascio di ossigeno molecolare. Ne consegue, che risulta essere solo parzialmente reversibile, e ciò si traduce in una degradazione della struttura dopo ciclazioni prolungate e la trasformazione della struttura lamellare in una struttura a spinello. Questa trasformazione è causa di abbassamento del potenziale di lavoro e, di conseguenza, dell'energia e della riduzione della capacità specifica reversibile.³

Per quanto riguarda, invece, il secondo fattore, fondamentale è risolvere il problema collegato all'utilizzo del cobalto.⁷ Tale sostanza, infatti, è ampiamente utilizzata dall'industria delle batterie, in quanto stabilizza le performance della batteria e ne aumenta la sua densità d'energia. Tuttavia, la riduzione della quantità di cobalto nelle batterie è stata identificata dall'Unione Europea (EU) e dal DOE come uno dei principali obiettivi per migliorarne la sostenibilità e ridurre l'impatto ambientale di tutta la filiera di produzione e riciclo delle batterie.^{7,8} Inoltre, la riduzione della quantità di cobalto corrisponderebbe a una riduzione del prezzo per la produzione e poi la vendita delle LIBs. Una strategia attualmente utilizzata per ridurre la quantità di cobalto ha visto la sua sostituzione principalmente con il nichel, come nel caso dei cosiddetti *Ni-rich layered oxides*¹⁰. Questo si è tradotto in una maggiore richiesta di nichel sul mercato, che ha avuto effetti negativi sul prezzo di questa materia prima, facendolo entrare nella lista dei critical raw materials.⁹

Da quanto detto, $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ può essere considerato un promettente candidato come catodo per batterie Li-ione. Dai test in celle a litio, ha dimostrato di essere in grado di dare capacità specifiche di circa 230 mAhg^{-1} a C/10 ($C=38\text{mAhg}^{-1}$) e di essere in grado di lavorare anche a correnti alte (dando circa 120 mAhg^{-1} a 2C). Tuttavia, nonostante le interessanti performance, $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$, in maniera simile agli altri LRLO, presenta un abbassamento del potenziale di lavoro durante la ciclazione, segno dei riarrangiamenti strutturali che avvengono durante le ciclazioni prolungate.

Per comprendere meglio il suo comportamento in dispositivi a litio, in questo rapporto tecnico, si è andato ad indagare in maniera approfondita le caratteristiche strutturali di tale materiale mediante misure di diffrazione con luce di sincrotrone, XANES e XPS. Inoltre, sono state fatte misure di diffrazione con cella elettrochimica *in operando*, in modo da valutare contemporaneamente al processo elettrochimico, le eventuali modifiche strutturali a cui il materiale va incontro. Sono state condotte anche misure *post mortem* su elettrodi ciclati, per studiarne le caratteristiche a fine vita.

Infine, per cercare di migliorarne la stabilità durante la ciclazione, è stata preparata una nuova serie di materiali sintetizzati a partire da $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ in cui Mn e Ni sono stati parzialmente sostituiti dal ferro. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale, morfologico ed elettrochimico.

2 Materiali e Metodi

2.1 Sintesi dei materiali

LiNO_3 (anidro) è stato acquistato alla *Carlo Erba reagents*, mentre $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e saccarosio sono stati acquistati alla Sigma Aldrich.

I campioni sono stati sintetizzati tramite una *Self-Combustion Reaction* (SCR), utilizzando i nitrati come comburente e il saccarosio come combustibile.

Quantità stechiometriche di nitrati sono state disciolte in acqua distillata ultra-pura. Successivamente, il saccarosio è stato aggiunto alla soluzione. Quando anche il saccarosio si è completamente disciolto in acqua, la soluzione è stata portata a una temperatura di circa 100 °C per permettere all'acqua di evaporare completamente. Successivamente, la temperatura è stata incrementata lentamente fino a 400°C innescando la reazione di combustione e lasciandola proseguire fino a completo incenerimento. Infine, il residuo dell'incenerimento è stato recuperato, macinato con mortaio e pestello e sottoposto a un trattamento termico in due step, il primo a 450°C per due ore e il successivo a 900°C per dodici ore. In entrambi i trattamenti termici è stata utilizzata una rampa di temperatura di 10°C/min.

2.2 Tecniche sperimentali

2.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica

La spettroscopia XANES è stata condotta presso la linea XAFS del sincrotrone ELETTRA di Trieste. Gli spettri della soglia K del manganese e del nichel sono stati acquisiti in trasmissione usando un monocromatore composto da un doppio cristallo di Si(111) e una risoluzione di 0.8 eV a 7 KeV. Per effettuare la misura, sono stati creati dei pellet con il campione, utilizzando il polietilene come agente disperdente. Gli spettri ottenuti sono stati analizzati mediante il software Athena XAS data processing.¹¹

Gli spettri di Mn_2O_3 (Sigma Aldrich, 99%), MnO_2 (Sigma Aldrich, 99%) NiO (Sigma Aldrich, 99%) and LiNiO_2 (sintetizzato da Li_2O e NiO a 700 °C per 12 h in aria) sono stati acquisiti nelle stesse condizioni sperimentali e utilizzati come riferimenti.

Gli spettri XPS sono stati acquisiti usando una sorgente di fotoni non monocromatica operante a 1253.6 eV (MgKa) PSP TSX-400, un analizzatore VG CLAM2 e operando in una camera ad ultra alto vuoto con una pressione di base di circa 5×10^{-10} mbar. I dati sono stati ottenuti utilizzando un'energia di 50eV e step di 0.1eV.

Gli spettri sono stati analizzati mediante il software CASA XPS.¹²

I campioni sono stati analizzati anche tramite spettroscopia Raman. A tale scopo, è stato utilizzato uno strumento Dilor Labram equipaggiato con una sorgente laser a 623.7 nm, un rivelatore CCD e Si come standard per la calibrazione. Gli spettri Raman ottenuti sono stati analizzati mediante la funzione Voigt presente nel software Origin lab.¹³

2.2.2 Preparazione elettrodi e assemblaggio celle

Per valutare le proprietà elettrochimiche dei campioni sotto studio, sono stati preparati degli elettrodi aggiungendo al materiale attivo, un additivo conduttivo (carbon black nel nostro caso), e polivinilidenfluoruro (PVdF) come binder. Il rapporto in peso dei 3 costituenti è 80:10:10, rispettivamente per materiale attivo, Carbon Black e PVdF. Le polveri sono state miscelate prima a secco e poi con l'aggiunta di N-metil-2-pirrolidone anidro (NMP) fino alla formazione di un inchiostro. L'inchiostro ottenuto è stato depositato sopra un foglio di alluminio e seccato a 70°C in stufa sottovuoto per rimuovere tutto il solvente. Una volta secca, dalla stesa ne sono stati tagliati dischi di 10 mm di diametro, ottenendo gli

elettrodi da utilizzare per le misure elettrochimiche. Prima del loro utilizzo in cella, gli elettrodi sono stati seccati in forno büchi a 110°C sottovuoto. Gli elettrodi ottenuti sono stati testati all'interno di coin cell 2016 come elettrodi di lavoro. Il litio metallico è stato utilizzato come contro elettrodo e una soluzione di LP30, 1M di LiPF₆ in EC:DMC (1:1 vol.%), imbevuta in un disco di Whatman da 15 mm, come elettrolita.

2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica

Le celle elettrochimiche sono state testate mediante ciclazioni galvanostatiche e voltammetrie cicliche.

Le ciclazioni galvanostatiche sono state effettuate su un galvanostato multicanale Maccor S4000, utilizzando una C-rate pari a C/10 (1C = 38 mAg⁻¹) e un intervallo di potenziale di 2-4.8V.

Le voltammetrie cicliche sono, invece, state effettuate su un potenziostato Modulab XM ECS, utilizzando una velocità di scansione di 0.5mV/s tra 2-4.8V.

Le analisi *post mortem* sono state effettuate recuperando gli elettrodi dalla coin cell nello stato scarico a 2V dopo 100 cicli di carica/scarica in galvanostatica. Una volta recuperati dalla cella elettrochimica, gli elettrodi sono stati lavati con dimetil carbonato anidro in modo da eliminare il sale di litio eventualmente cristallizzato sulla superficie dell'elettrodo. Infine, l'elettrodo lavato è stato polverizzato e la polvere ottenuta sigillata in un capillare di boro silicato per evitare eventuali reazioni del materiale con l'aria e l'umidità.

Le misure di diffrazione degli elettrodi prima e dopo la ciclazione sono state effettuate presso la linea MCX del sincrotrone ELETTRA a Trieste. I pattern di diffrazione sono stati acquisiti con una lunghezza d'onda di 1.2Å (10 KeV) nell'intervallo tra 10°<2θ<70° usando uno step di 0.01°. I diffrattogrammi ottenuti sono stati analizzati con l'utilizzo del software GSAS-II.¹⁴

Le immagini al microscopio sono state acquisite con microscopio elettronico a scansione ad alta risoluzione Zeiss Auriga.

2.2.4 XRD in operando

L'esperienza XRD *in operando* è stato svolto presso la linea MCX del sincrotrone ELETTRA di Trieste. Le celle elettrochimiche utilizzate per l'esperienza di XRD *in operando* sono state preparate per mezzo di una stampante 3D FlashForge Adventure 3, come mostrato in figura 1a. Tale cella elettrochimica prevede due finestre di berillio, tramite le quali viene fatto passare il fascio, in quanto i raggi X non vengono assorbiti o riflessi da quest'ultimo. È stato stampato anche un supporto, per consentire l'inserimento di una termocoppia, in modo da avere una temperatura controllata di circa 30 °C, figura 1b. Tali celle sono state assemblate utilizzando come contro-elettrodo il litio, come elettrodo di lavoro Li_{1.25}Mn_{0.625}Ni_{0.125}O₂ e un elettrolita aprotico commerciale LP30.

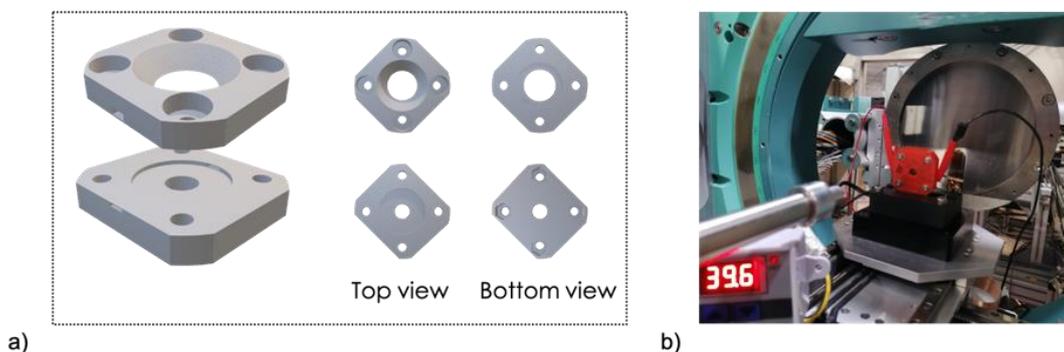


Figura 1. a) Modello 3D della cella stampata per mezzo di una stampante 3D, utilizzando PLA come materiale; b) configurazione sperimentale dell'esperienza XRD in-operando presso linea MCX del sincrotrone ELETTRA.

La cella così assemblata, una volta all'interno del diffrattometro (figura 1b), è stata collegata a un potenziostato e soggetta a due cicli di carica/scarica tra 2-4.8V utilizzando una C-rate di C/10 e inserendo uno step in potenziostatica alla fine di ogni carica con *cut off* di corrente pari a C/20.

Per le misure di diffrazione è stato utilizzato un fascio corrispondente ad una lunghezza d'onda $\lambda = 1.034 \text{ \AA}$ (12 KeV) in un range di $2\theta = 5^\circ\text{-}35^\circ$. Le immagini di diffrazione sono state acquisite ogni 30 secondi durante la ciclazione. Queste sono state poi integrate utilizzando il software GSAS-II.¹⁴

La manipolazione degli elettrodi e dei materiali è avvenuta in una camera secca mantenuta a 20 °C e con un Dew Point di -70 °C.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Caratterizzazione strutturale di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ e analisi *post mortem* degli elettrodi

3.1.1 Studio della struttura elettronica mediante XANES e XPS

La struttura elettronica di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ è stata analizzata mediante spettroscopia XANES e spettroscopia XPS per valutare lo stato di ossidazione degli elementi, rispettivamente, sia nel bulk che sulla superficie delle particelle.

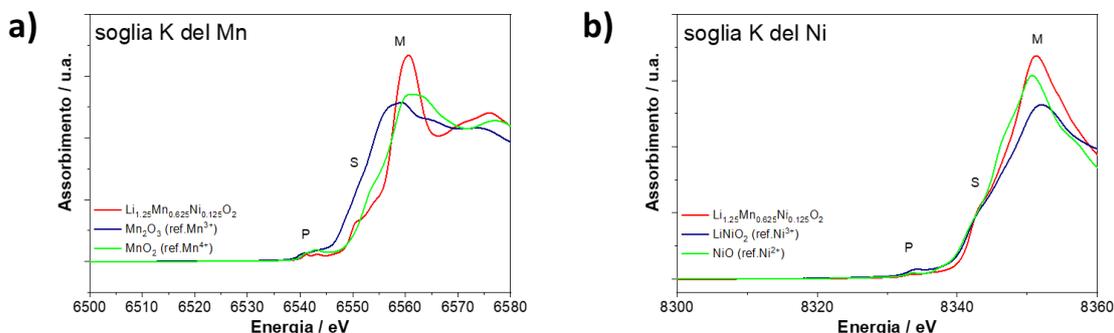


Figura 2. Spettro di assorbimento XANES delle soglie K del a) Mn e del b) Ni.

In figura 2, sono mostrati gli spettri XANES del materiale sotto studio in confronto a quelli di Mn_2O_3 , MnO_2 and NiO and LiNiO_2 usati come riferimento. $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ mostra perlopiù la stessa struttura elettronica alle soglie del manganese e del nichel. Il picco pre-soglia, indicato con P nella figura 2, è dovuto alla transizione atomica tra i livelli 1s e 3d ($1s \rightarrow 3d$) che è proibita per transizioni dipolo ma permessa per transizioni quadrupolo. Il picco P suggerisce la presenza di ottaedri distorti (effetto Jahn-Teller) con ridotta inversione di simmetria, come indicato dal doppietto presente nello spettro. Questo doppietto è dovuto all'effetto del campo cristallino che separa gli orbitali atomici 3d del Mn negli orbitali t_{2g} ed e_g . Nella figura 2, gli spettri ottenuti sono stati divisi in altre due regioni, S e M, che indicano rispettivamente la transizione dall'orbitale 1s agli orbitali t_{1u} e la linea bianca (nomenclatura utilizzata per indicare un intenso assorbimento vicino la soglia). Entrambe queste regioni sono in linea con quelle ottenute precedentemente in letteratura.¹⁵ Un'analisi quantitativa delle regioni della soglia e della pre-soglia permette di stimare gli stati di ossidazione medi dei metalli, ottenendo $+2.09 \pm 0.02$ e $+3.91 \pm 0.02$, rispettivamente per Ni e Mn. Questi valori rivelano un trasferimento di carica da Ni^{2+} a Mn^{4+} che porta alla formazione di piccole quantità di Ni^{3+} e Mn^{3+} e quindi a una distorsione elettronica dovuta ad effetti Jahn-Teller.

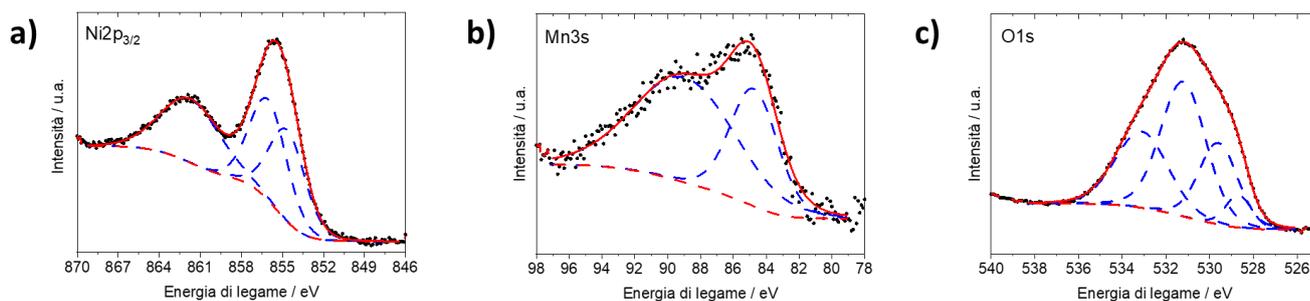


Figura 3. Spettro XPS dei livelli di core del a) Ni_{2p_{3/2}}, b) Mn_{3s} e c) O_{1s}.

La figura 3 mostra gli spettri XPS ottenuti per il campione $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$. Dallo spettro del Ni mostrato in figura 3a, si può notare un picco asimmetrico principale a 855.6 eV con una struttura satellite a 862 eV.^{16,17} Le energie di legame e la forma del segnale di Ni $2p_{3/2}$ sono caratteristici di Ni^{4+} , NiOOH or $\text{Ni}(\text{OH})_2$.¹⁸ Il picco principale è stato fittato con almeno due componenti a 856 eV e 854.6 eV (curva in blu) che possono essere assegnati al Ni(IV) e al Ni(II), rispettivamente.¹⁹ Tuttavia, considerata la forma allargata del picco e l'assenza di strutture visibili, la presenza di Ni(III) non può essere esclusa del tutto.

Dall'analisi degli spettri del Ni, le misure XPS mostrano delle piccole differenze rispetto a quelle XANES, facendo supporre un più alto stato di ossidazione del nichel sulla superficie delle particelle rispetto al bulk. In figura 3b, viene mostrato lo spettro XPS del Mn_{3s} e il relativo fitting. Galakhov²⁰ ha dimostrato che lo splitting tra il picco principale Mn_{3s} e il suo satellite, dovuto a un'interazione di scambio tra gli elettroni 3s e 3d, è molto sensibile allo stato di ossidazione medio del Mn (AOS). Maggiore è lo splitting più basso sarà lo stato di ossidazione. In questo caso, lo splitting calcolato è di 4.25 eV corrispondente a uno stato di ossidazione 4+.

Infine, la figura 3c mostra lo spettro dell'ossigeno (O_{1s}) costituito da un intenso e ampio picco a circa 531 eV. Lo spettro è formato da più componenti e, nello specifico, è stato analizzato con tre diverse componenti, posizionate a 529 eV, 531 eV e 533.2 eV. La componente O_{1s} negli ossidi a strati è tipicamente riportata a 529.5 eV.²¹ L'energia di legame osservata potrebbe essere più bassa a causa della presenza di una componente non risolta a 528.6, attribuibile a Li_2O .^{22,23} Questo non è inatteso in composti con litio sovra stechiometrico dove è possibile trovare regioni ricche in litio. Invece, è possibile escludere la presenza di specie perossidiche che cadono ad energie di legame più alte.

3.1.2 Studio dei processi elettrochimici mediante voltammetria ciclica

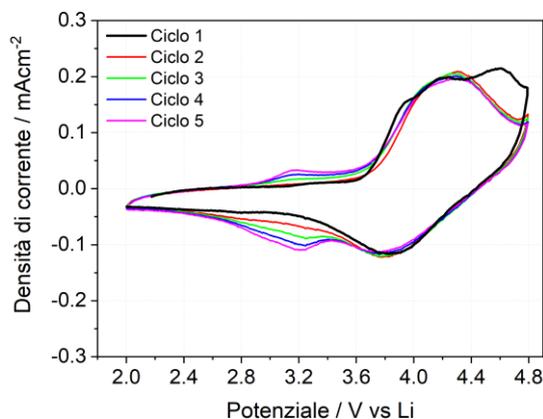


Figura 4. Voltammetria ciclica di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ nell'intervallo di potenziale 2-4.8V e con una velocità di scansione di 0.5mV/s.

I processi elettrochimici del materiale $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ sono stati approfonditi mediante l'utilizzo della voltammetria ciclica nell'intervallo di potenziale tra 2 e 4.8V e con una velocità di scansione di 0.5mV/s. Il primo ciclo mostra delle sostanziali differenze rispetto ai cicli successivi. Per quanto riguarda la parte anodica, il voltammogramma mostra un picco principale a 4.2V con una spalla a 4V probabilmente dovuto alle coppie redox $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$. Intorno a 4.6V, può essere osservato un successivo picco che invece viene attribuito all'attivazione del processo redox anionico dell'ossigeno.^{24,25} Invece, la regione catodica è costituita solamente da un picco a 3.8V in quanto il picco catodico a 4.6V è irreversibile e scompare completamente nei cicli successivi. Il secondo ciclo mostra solamente i picchi relazionati al processo redox del Ni a 4.2V e 3.8V, rispettivamente in anodica e catodica. Un ulteriore processo elettrochimico viene osservato dal terzo ciclo intorno a 3.2V, attribuito alla coppia redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. È interessante notare come questo processo diventi sempre più intenso durante la voltammetria ciclica, suggerendo una continua attivazione del processo redox del Mn all'interno del materiale.

3.1.3 Misure XRD *in operando* su cella elettrochimica

Un altro studio effettuato durante il corso della terza annualità volto ad approfondire l'evoluzione strutturale di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ durante il processo elettrochimico in cella a litio ha riguardato le misure di diffrazione *in operando*. Nello specifico, è stata usata una particolare cella elettrochimica munita di due finestre di berillio (come descritto nella parte sperimentale e nella figura 1) e sono stati acquisiti pattern di diffrazione durante i primi due cicli di carica/scarica.

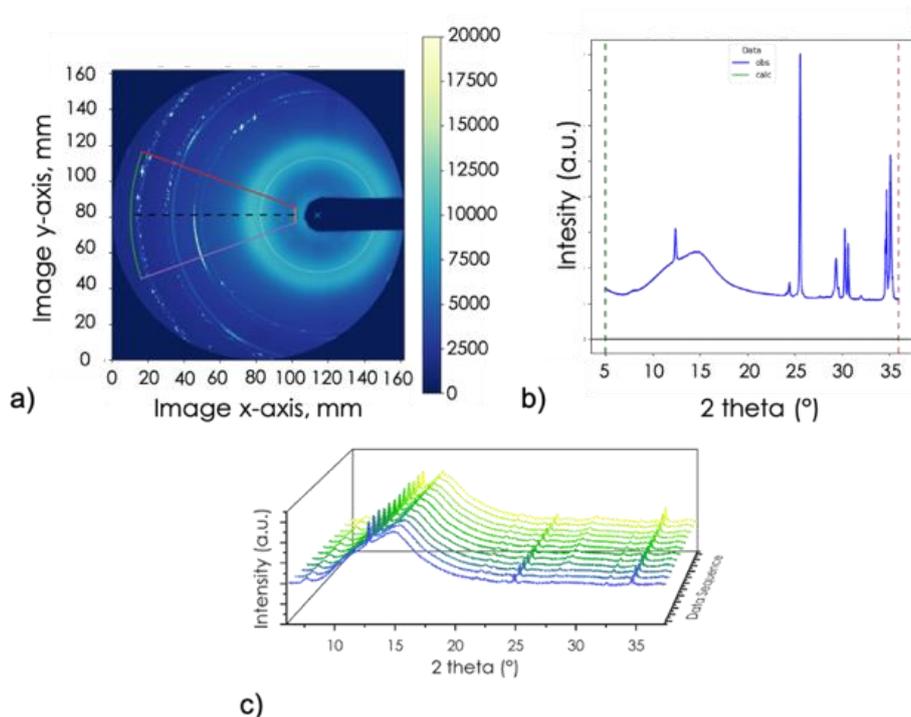


Figura 5. a) Immagine PWDR registrata; b) diffrattogramma XRD ottenuto in seguito all'integrazione dell'immagine; c) sequenza di diffrattogrammi ottenuti dall'esperimento *in-operando* a diversi intervalli di ciclazione.

In figura 5a, sono mostrate le immagini di diffrazione ottenute. Dalla loro integrazione mediante il software GSAS-II,¹⁴ sono stati ottenuti i diffrattogrammi, come mostrato in figura 5b. Alla fine dell'esperimento sono state registrate un totale di 249 immagini che, integrate hanno portato a una sequenza di diffrattogrammi, di cui viene riportato un esempio in figura 5c.

Dall'analisi dei diffrattogrammi mediante raffinamento Rietveld, sono state ottenute le informazioni sulla struttura cristallina ai diversi potenziali. Il fitting dei pattern di diffrazione è stato fatto utilizzando una cella romboedrica con simmetria $R\bar{3}m$.

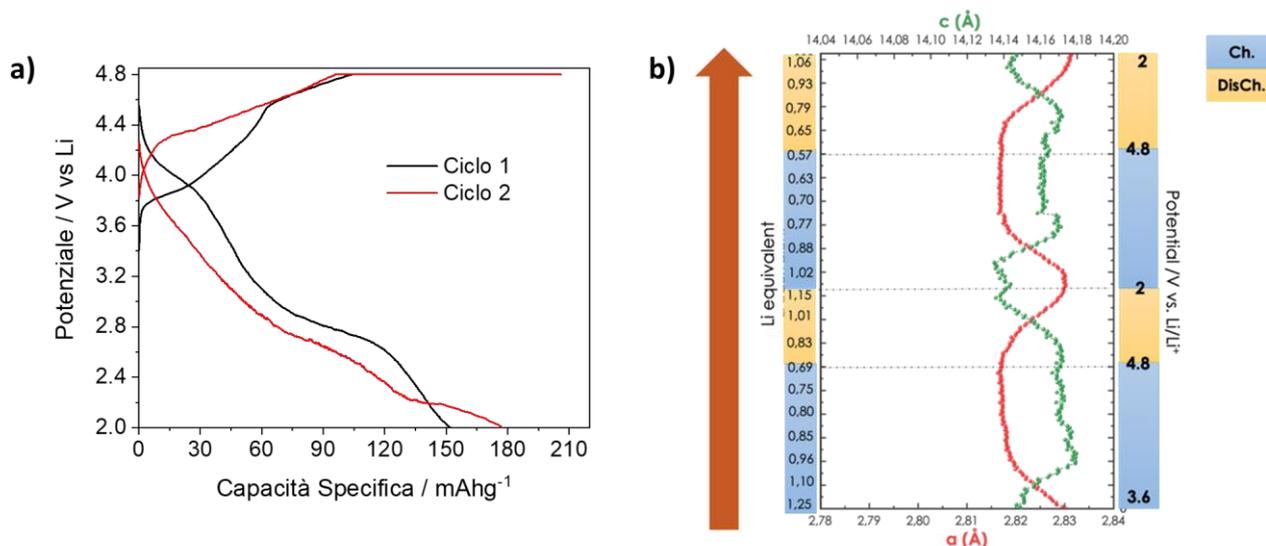


Figura 6. a) profili di potenziale e b) andamento dei parametri di cella a e c (Å) della cella durante i primi due cicli di carica/scarica a $C/10$ tra 2-4.8V. Alla fine di ogni carica, è stato inserito uno step di potenziostatica a 4.8V con cutoff di corrente pari a $C/20$.

La figura 6 mostra i profili di potenziale ottenuti dalla cella per XRD *in operando* e l'andamento degli assi a e c (Å) in funzione degli equivalenti di litio scambiati durante il processo elettrochimico. Dai profili di potenziale in figura 6a, è possibile identificare i processi tipici di tale tipo di materiale. Durante la prima carica, è possibile identificare un primo processo sopra i 3.6V e un secondo processo sopra i 4.4V, associati alla coppia redox del Ni e alla redox dell'ossigeno, rispettivamente. Come prevedibile, durante la scarica e poi nel ciclo successivo, non è più possibile identificare il processo a carico dell'ossigeno ad alto voltaggio, in quanto irreversibile. I diffrattogrammi acquisiti durante la ciclazione mostrati in figura 6a, sono stati analizzati mediante raffinamento Rietveld e ne sono stati calcolati i parametri di cella a e c .

Per valutare come varia la struttura cristallina di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ durante il processo elettrochimico, in figura 6b è stato riportato l'andamento dei due parametri in funzione del potenziale e degli equivalenti di litio scambiati. Durante la carica, si nota una diminuzione dell'asse a e un aumento dell'asse c . Tale andamento si inverte quando la cella inizia a scaricare. Durante il secondo ciclo, il comportamento rimane uguale anche se i cambiamenti nei valori sono leggermente più bassi, indicando che la struttura viene mantenuta in seguito al processo elettrochimico e le modifiche sono reversibili.

Un altro parametro ottenuto dall'analisi Rietveld delle strutture è stato l'andamento medio delle distanze di legame tra metallo di transizione (TM) – ossigeno (O), come riportato in figura 7. È stato proposto un modello empirico ottenuto considerando i raggi di Shannon, seguendo l'equazione:

$$d_{M-O} = \chi_{Mn}d_{Mn-O} + \chi_{Li}d_{Li-O} + \chi_{Ni}d_{Ni-O}$$

dove χ_{Mn} , χ_{Li} sono le frazioni molari di Mn e Li, tenute fisse, mentre χ_{Ni} è la frazione molare del Ni considerando il diverso stato di ossidazione che assume durante il processo di carica, analogamente d_{Mn-O} , d_{Li-O} e d_{Ni-O} , sono le distanze di legame considerando i raggi di Shannon di Mn^{4+} , Li^+ e $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$ con l'ossigeno O^{2-} .

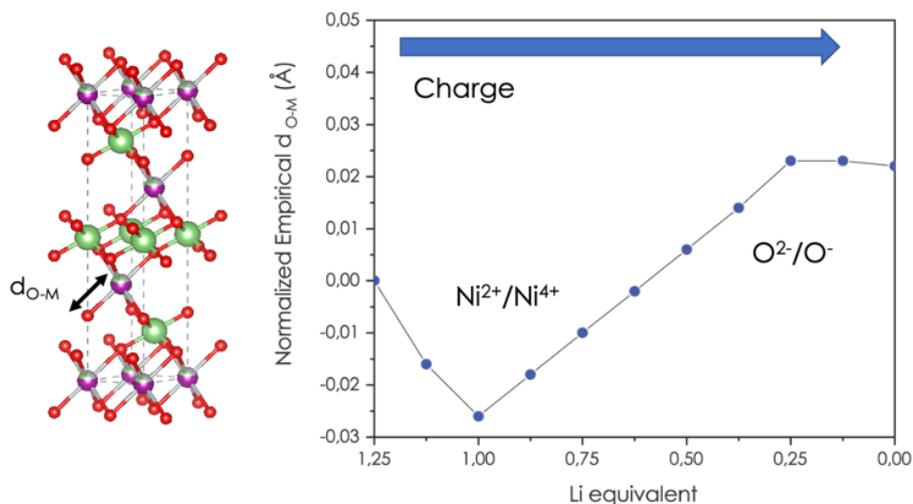


Figura 7. Andamento teorico della distanza di legame TM-O (Å) durante il primo processo di carica.

Il grafico mostra un decremento iniziale della distanza di legame dovuta all'ossidazione della coppia redox del Ni e un successivo incremento dovuto all'ossidazione dell'ossigeno. In figura 8, sono mostrati gli andamenti sperimentali ottenuti durante i primi due cicli galvanostatici.

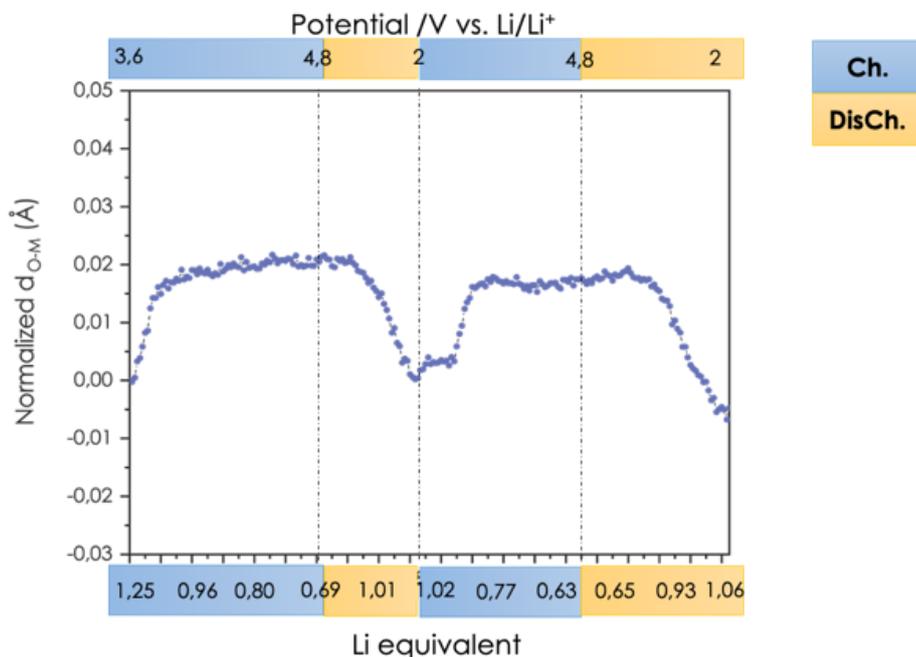


Figura 8. Andamento sperimentale della distanza di legame TM-O (Å) durante i primi due cicli.

Dalla figura 8, si osserva una netta separazione durante il processo di carica e di scarica. Gli andamenti sperimentali sono coerenti con il meccanismo proposto, fatta eccezione per la prima parte discendente. Questo può essere dovuto a due fattori: il primo è che nel calcolo delle distanze teoriche non è stato tenuto conto dell'effetto ambiente, non considerando la struttura complessiva; il secondo è che probabilmente i processi di ossidazione non sono così nettamente separati.

3.1.4 Analisi *post mortem* degli elettrodi a base di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ dopo ciclazione galvanostatica in cella a litio

Per concludere l'analisi strutturale su $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$, sono stati effettuati studi di diffrazione, di spettroscopia Raman e l'analisi morfologica su elettrodi a fine ciclazione (dopo 100 cicli).

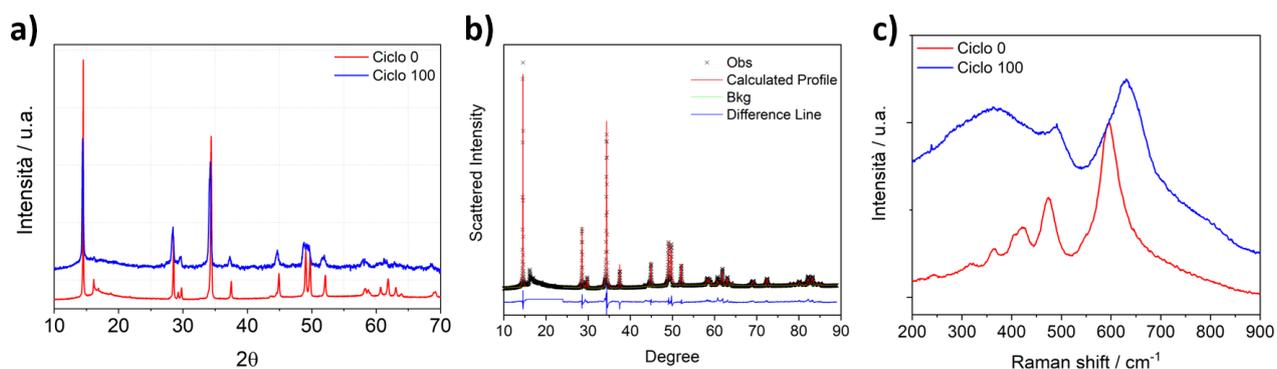


Figura 9. a) diffattogramma *post mortem*, b) raffinamento Rietveld e c) spettro Raman *post mortem* di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$. Il diffattogramma e lo spettro Raman del materiale iniziale sono stati aggiunti per confronto.

La figura 9a mostra il confronto del pattern di diffrazione ottenuto sull'elettrodo prima della ciclazione (ciclo 0, linea rossa) e dopo 100 cicli (ciclo 100, linea blu). Il materiale iniziale mostra la tipica struttura cristallina degli ossidi misti di metalli di transizione ricchi in litio: il diffattogramma può essere indicizzato con un reticolo esagonale con gruppo di simmetria $R\bar{3}m$. Il campione si presenta cristallino e con struttura a strati ben definita, come possiamo dedurre dalla splitting dei picchi (006)/(012) e (018)/(110).^{26,27} Inoltre, dal rapporto tra le intensità dei picchi (003) e (104) può essere fatta una stima del mixing cationico negli strati dei metalli di transizione (il mixing risulta basso quando il rapporto è inferiore a 1.2). Il rapporto calcolato dal diffattogramma sperimentale risulta essere 1.44, indicando un limitato disordine nell'arrangiamento tra litio e metalli. Altra caratteristica di questi materiali, è la presenza di picchi aggiuntivi nella zona tra 15.5° - 24° , associati a una distorsione monoclinica del cristallo. Infatti, questi picchi derivano dal parziale ordine del litio nello strato dei metalli di transizione, formando motivi esagonali LiTM_6 .²⁸ Infine, il diffattogramma è stato analizzato mediante raffinamento Rietveld per calcolare i parametri reticolare. Il fitting ottenuto è mostrato in figura 9b e i risultati del fitting sono mostrati in tabella 1. I parametri reticolari ottenuti, $a = 2.854 \text{ \AA}$ e $c = 14.253 \text{ \AA}$, sono in linea con quelli ottenuti in letteratura per composti con stechiometria simile.^{29,30}

Tabella 1. Parametri strutturali di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ ottenuti mediante raffinamento Rietveld.

| Parametri reticolari | Atomi | Posizioni di Wyckoff | Coordinate atomiche |
|----------------------|----------|----------------------|---------------------|
| $a = 2.854$ | Li | 3a | 0, 0, 0.5 |
| $c = 14.253$ | Mn/Ni/Li | 3b | 0, 0, 0 |
| | O | 6c | 0, 0, 0.741 |

Il diffattogramma del materiale al ciclo 100 mostra alcune differenze rispetto a quello ottenuto per il materiale nello stato iniziale. Tutti i picchi risultano spostati verso angoli più bassi a causa dei riarrangiamenti strutturali avvenuti durante i continui processi di litiazione e de-litiazione. I picchi si presentano più bassi in intensità e più larghi confrontati con il materiale di partenza. Inoltre, i picchi associati alla fase monoclinica (15° - 25°) non sono più presenti, indicando la perdita dell'ordine cationico Li-TM nello strato dei metalli di transizione.^{31,32} I parametri reticolari sono stati calcolati con la stessa procedura di raffinamento Rietveld utilizzata in precedenza e ottenendo i seguenti parametri: 2.865 e

14.323 Å, rispettivamente per a e c . Questo mostra un'alterazione della struttura e, in particolare, un'espansione della cella unitaria.

In aggiunta alla diffrazione è stata utilizzata la spettroscopia Raman per investigare anche la struttura locale (struttura a corto raggio).³³ Come riportato in letteratura, il gruppo spaziale $R-3m$ (componente LiTMO_2) possiede due modi Raman attivi: A_{1g} , dovuto allo stretching M-O, e E_g , dovuto al bending O-M-O.³⁴ Dall'altra parte, il gruppo spaziale $C2/m$ (componente Li_2MnO_3) ha sei modi Raman attivi, nello specifico $4A_g$ e $2B_g$.³⁵ Dallo spettro ottenuto per il materiale iniziale mostrato in figura 9c, si nota una banda più intensa a circa 600 cm^{-1} , costituita da tre differenti segnali: 608 e 552 cm^{-1} associato a Li_2MnO_3 e 595 cm^{-1} associato al modo A_{1g} del componente LiTMO_2 . Il modo E_g della fase trigonale è invece chiaramente visibile a 476 cm^{-1} . Sono osservati anche altri picchi connessi alla fase Li_2MnO_3 , nello specifico, a $424, 406, 365.5, 320,$ and 244 cm^{-1} .

Concludendo, l'analisi strutturale effettuata mostra la presenza di due fasi interconnesse tra loro, dove la fase trigonale sembra predominare nell'ordinamento a lungo raggio, mentre la fase monoclina è presente nell'ordinamento a corto raggio.

Anche lo spettro Raman è stato acquisito sull'elettrodo ciclato per evidenziare i cambiamenti vibrazionali dovuti a distorsioni locali sulla superficie dei cristalliti. Dallo spettro in figura 2c, si possono notare notevoli differenze con il campione di partenza. Le bande osservate tra 430 e 200 cm^{-1} , connesse alla componente monoclina, scompaiono completamente dopo la ciclazione, mentre sono ancora ben evidenti i picchi connessi alla fase esagonale. Abbiamo un leggero spostamento dei picchi verso alti Raman shift e il picco A_{1g} appare come una spalla di un picco più intenso a circa 630 cm^{-1} . Questo ultimo picco potrebbe essere originato dalla vibrazione di una fase simile alla struttura spinello, che si è formata durante i ripetuti cicli di carica/scarica.³⁶

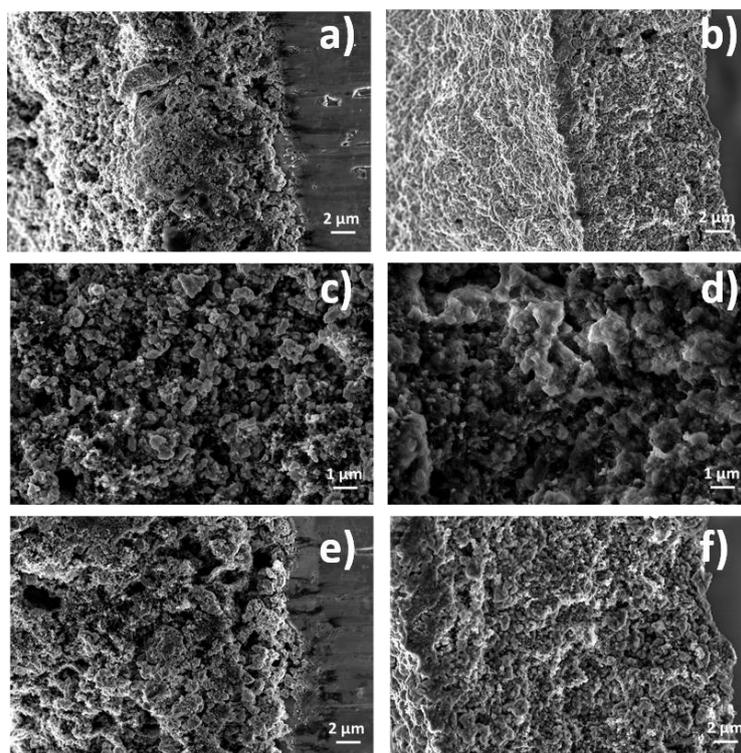


Figura 10. Immagini FE-SEM di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ a,c,e) non ciclato e b,d,f) dopo ciclazione galvanostatica.

Infine, la microscopia elettronica a scansione (FE-SEM) è stata utilizzata per l'analisi morfologica *post mortem* dell'elettrodo di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$. In figura 10, sono riportate le immagini ottenute per l'elettrodo all'inizio (figure 16a,c,e) e alla fine della ciclazione (figure b,d,f). Come si evince dalle varie immagini, il materiale conserva ancora la sua morfologia iniziale, nonostante sia stato soggetto a lunghe

ciclazioni in cella elettrochimica. Non ci sono evidenze di spaccature o altri danneggiamenti a carico dell'elettrodo. La forma delle particelle rimane poliedrica, mentre le dimensioni sembrano leggermente aumentate.

In conclusione, il materiale riesce a mantenere una struttura a strati durante la ciclazione con qualche piccola alterazione. La diffrazione mostra una struttura esagonale espansa dopo la ciclazione, mentre la spettroscopia Raman mostra la possibile presenza di motivi strutturali simili alla struttura spinello. L'analisi morfologica ha rilevato che le particelle di materiale attivo mantengono la loro forma.

3.2 Effetto del doping sulle proprietà elettrochimiche di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$

Il materiale analizzato nei precedenti paragrafi ha mostrato avere caratteristiche interessanti per l'utilizzo come elettrodo positivo in batterie Li-ione. Dall'analisi *in operando*, abbiamo potuto valutare la trasformazione strutturale che subisce durante il processo di litiazione e de-litiazione. L'analisi *post mortem* ha invece rilevato una resistenza strutturale sia a livello di materiale che di elettrodo. Nonostante questo, però, come sottolineato dalla spettroscopia Raman, anche $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$, in maniera simile agli altri materiali di tipo *Li-rich*, va incontro a riarrangiamenti strutturali che portano alla formazione di una struttura simile allo spinello, da cui ne deriva un abbassamento del potenziale di lavoro e quindi una minore densità di energia in seguito a ciclazione.

Allo scopo di migliorare ulteriormente il materiale sviluppato e cercare di rendere la struttura ancora più stabile,³⁰ a partire da questo, sono stati preparati una serie di materiali a cui è stata modificata la percentuale di Mn/Ni/Li per sostituzione parziale con ferro. La tabella 2 riporta i 6 materiali ottenuti, il relativo rapporto molare di Li/Mn/Ni/Fe usato e la stechiometria calcolata corrispondente. Il materiale di partenza è stato aggiunto come confronto.

Tabella 2. Elenco dei campioni ottenuti dal doping con Fe e relative stechiometrie calcolate.

| Nome campione | Rapporto molare Li/Mn/Ni/Fe | Stechiometria |
|---------------|-----------------------------|--|
| LRLO_pristine | 1/0.5/0.1/0 | $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ |
| Fe-LRLO_01 | 1/0.5/0.1/0.025 | $\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.123}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ |
| Fe-LRLO_02 | 1/0.475/0.1/0.025 | $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.595}\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ |
| Fe-LRLO_03 | 1/0.45/0.1/0.025 | $\text{Li}_{1.27}\text{Mn}_{0.57}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ |
| Fe-LRLO_04 | 1/0.5/0.125/0.025 | $\text{Li}_{1.21}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ |
| Fe-LRLO_05 | 1/0.475/0.125/0.025 | $\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{0.585}\text{Ni}_{0.155}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ |
| Fe-LRLO_06 | 1/0.45/0.125/0.025 | $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.565}\text{Ni}_{0.155}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ |

3.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica

Tutti i materiali dopati con il ferro, sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X e spettroscopia Raman, per valutarne la struttura cristallina.

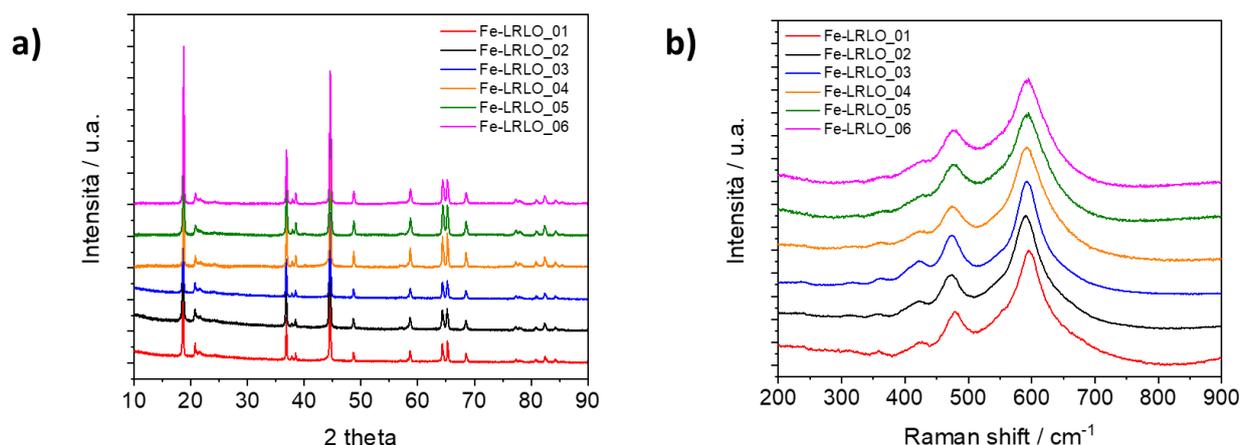


Figura 11. a) diffrattogrammi e b) spettri Raman dei campioni dopati con il ferro.

I diffrattogrammi in figura 11a mostrano che tutti i campioni sono cristallini e possono essere indicizzati con la fase romboedrica con simmetria $R-3m$, in maniera simile al materiale di partenza. Anche per questi materiali sono presenti i picchi caratteristici della monoclinica nella zona $2\theta = 20^\circ-30^\circ$.

In maniera simile a quanto fatto sul materiale di partenza, anche in questo caso, tutti i diffrattogrammi sono stati analizzati mediante raffinamento Rietveld utilizzando la cella romboedrica $R-3m$. In tabella 3, sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 3. Parametri strutturali dei materiali Li-rich dopati con il ferro, ottenuti mediante raffinamento Rietveld.

| Parametri strutturali | Fe-LRLO_01 | Fe-LRLO_02 | Fe-LRLO_03 | Fe-LRLO_04 | Fe-LRLO_05 | Fe-LRLO_06 |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Rw% | 9.145 % | 7.379 % | 8.406 % | 6.435 % | 6.947 % | 7.364 % |
| RF ² | 14.39 % | 10.060 % | 11.187 % | 17.474 % | 12.782 % | 8.969 % |
| GOF | 2.28 | 2.04 | 2.35 | 3.74 | 3.62 | 3.64 |
| a (Å) | 2.857 | 2.860 | 2.859 | 2.858 | 2.858 | 2.858 |
| c (Å) | 14.273 | 14.271 | 14.265 | 14.240 | 14.229 | 14.229 |
| Size (µm) | 0.482 | 0.2789 | 0.5397 | 0.2797 | 0.1045 | 0.2171 |
| Microstrain | 1704.3 | 3296.3 | 2284.7 | 1368.4 | 1225.5 | 2449.8 |
| Coordinate atomiche | Fe-LRLO_01 | Fe-LRLO_02 | Fe-LRLO_03 | Fe-LRLO_04 | Fe-LRLO_05 | Fe-LRLO_06 |
| Li 3b | 0, 0, 0.5 | 0, 0, 0.5 | 0, 0, 0.5 | 0, 0, 0.5 | 0, 0, 0.5 | 0, 0, 0.5 |
| M 3a | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 |
| O 6c | 0, 0, 0.257 | 0, 0, 0.257 | 0, 0, 0.258 | 0, 0, 0.250 | 0, 0, 0.250 | 0, 0, 0.255 |

Come prevedibile, l'aggiunta del ferro porta ad un'espansione della cella, soprattutto per quanto riguarda il parametro a . Nel caso, invece, dei materiali a più alto contenuto di Ni (Fe-LRLO_04, _05 e _06) si può notare una riduzione del parametro c rispetto al materiale di partenza. Questa espansione della cella potrebbe facilitare la diffusione del litio nella struttura e di conseguenza migliorarne la proprietà elettrochimiche.³⁰

Gli spettri Raman in figura 11b confermano che la struttura cristallina dei materiali dopati con il ferro viene mantenuta e negli spettri è possibile identificare solo i modi vibrazionali corrispondenti alla fase romboedrica $R-3m$ e monoclinica $C2/m$.

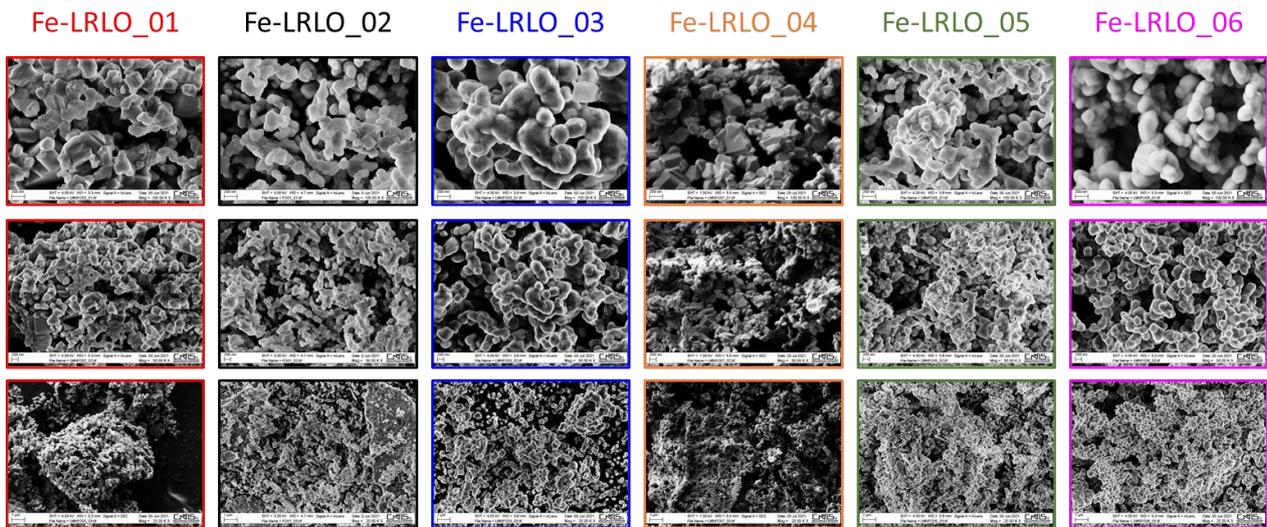


Figura 12. Immagini acquisite al microscopio elettronico a scansione dei campioni sotto studio.

In figura 12, viene riportata l'analisi morfologica fatta sulla serie di materiali dopati con il ferro. Tutti i materiali, ad eccezione di Fe-LRLO_04, mostrano una morfologia caratterizzata da particelle sub-micrometriche rotondeggianti. Il campione Fe-LRLO_04, invece, è caratterizzato da particelle poliedriche con facce ben definite e lisce.

3.2.2 Caratterizzazione elettrochimica

Infine, i materiali sintetizzati sono stati testati in cella a litio, per valutarne le proprietà elettrochimiche. Allo scopo, sono state effettuate delle ciclazioni galvanostatiche utilizzando una finestra di potenziale di 2-4.8V e una C-rate corrispondente a C/10. La figura 13 mostra il grafico della capacità specifica in funzione del numero di cicli. $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ (LRLO_pristine) è stato inserito come confronto.

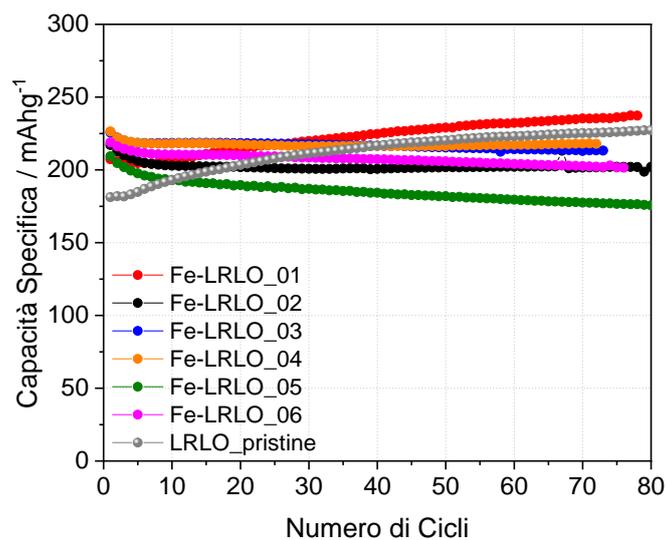


Figura 13. Diagramma della capacità specifica in funzione del numero cicli ottenuti tramite ciclazione galvanostatica dei materiali dopati con il ferro in cella a litio. Il test elettrochimico è stato effettuato in un range di potenziale tra 2-4.8V e una C-rate pari a C/10.

Come descritto nel precedente rapporto tecnico, LRLO_pristine possiede un profilo attivo. Durante la ciclazione, la capacità specifica aumenta man mano fino a raggiungere un valore stabile intorno ai 230 mAhg^{-1} . Dall'analisi del comportamento dei materiali con il ferro, si può notare come anche il campione Fe-

LRLO_01 (in rosso in figura 13) presenta questo stesso profilo attivato. Inoltre, tale materiale è in grado di superare le performance del materiale di partenza, partendo da una capacità di circa 210 mAhg^{-1} e aumentando fino a 240 mAhg^{-1} . Per tutti gli altri materiali, invece, la capacità specifica tende a diminuire proseguendo con la ciclazione. Ciò è particolarmente evidente nel caso di Fe-LRLO_05.

A differenza di Fe-LRLO_01, tutti i materiali presentano valori di capacità specifica inferiori al materiale di partenza dopo il 30° ciclo, mantenendo comunque sopra i 200 mAhg^{-1} . Nonostante questo, è interessante quanto siano stabili alla ciclazione i campioni Fe-LRLO_02, _03 e _04.

4 Conclusioni

Durante il triennio 2019-2021, in questa linea di attività sono stati preparati e studiati diversi tipi di strutture lamellari a stechiometria innovativa. Tra tutte, la più interessante è risultata essere $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$, in quanto struttura priva di cobalto, a basso contenuto di nichel e in grado di dare capacità specifiche che superano i 230 mAhg^{-1} a una densità di corrente di circa 40 mA g^{-1} .

Per questo, nel corso dell'ultima annualità, l'attività si è focalizzata principalmente su questo materiale. Per prima cosa, sono stati condotti ulteriori studi come XRD, Raman, XANES e XPS. Dalla diffrazione e dalla spettroscopia Raman, ne è risultata una struttura del tutto equivalente a quella posseduta dagli LRLO già presenti in letteratura. Dall'analisi della struttura elettronica, abbiamo potuto ricavare gli stati di ossidazione dei metalli di transizione. Piccole differenze sono state trovate a livello di bulk e di superficie per quanto riguarda il Ni, che risulta leggermente più ossidato sulla superficie. Nel bulk, invece, gli stati di ossidazione del Mn e del Ni corrispondono a $4+$ e $2+$, rispettivamente.

Una volta analizzata in maniera più approfondita la struttura, ci siamo focalizzati sulle proprietà elettrochimiche. Abbiamo analizzato quali processi redox si attivano in cella a litio mediante voltammetria ciclica. Da tale misura, abbiamo identificato i processi redox a carico del Ni e dell'ossigeno e mostrato l'attivazione della coppia redox del manganese.

Con lo scopo di studiare in maggior dettaglio il processo elettrochimico in cella a litio, è stata assemblata una cella elettrochimica con finestre di berillio, trasparenti ai raggi X, e ne sono stati acquisiti i pattern di diffrazione durante i primi due cicli di carica e scarica. Questo ha permesso di studiare l'evoluzione strutturale del materiale durante il processo elettrochimico. Tramite raffinamento Rietveld dei diffrattogrammi, abbiamo analizzato come variavano i parametri di cella e verificato che la struttura rimanesse inalterata in seguito a litiazione e de-litiazione.

Infine, per avere un quadro completo degli effetti della ciclazione, gli elettrodi di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ dopo 100 cicli sono stati recuperati dalle celle elettrochimiche e analizzati. Dall'analisi strutturale, ne è risultato che la struttura lamellare rimane pressoché intatta in seguito a ciclazione, ma ci sono alcune modifiche strutturali locali. Come mostrato dagli spettri Raman, i modi caratteristici della fase monoclinica scompaiono e appare un picco intenso nella zona dello spinello, indice di variazione strutturale a livello locale.

Queste misure hanno dimostrato quanto già osservato nell'anno precedente. Nonostante le buone performance in cella, il materiale sviluppato conserva i problemi tipici connessi all'utilizzo di tali materiali in cella, che portano alla diminuzione delle sue performance in cella dopo prolungati cicli di carica e scarica.

Con l'intenzione di cercare di migliorare la stabilità strutturale di $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$, la seconda parte dell'attività ha riguardato lo sviluppo di una serie di materiali in cui Li/Mn/Ni sono stati parzialmente sostituiti dal ferro. La struttura e la morfologia dei materiali ottenuti è stata verificata mediante diffrazione di raggi X, spettroscopia Raman e microscopia elettronica. Come prevedibile, l'incorporazione del ferro nella struttura ha portato all'espansione della cella, come mostrato dall'analisi Rietveld. Dalle misure elettrochimiche, mediante ciclazione galvanostatica, tutti i materiali presentano buoni valori di capacità specifica, essendo tutti sopra i 200 mAhg^{-1} . Solo nel caso del materiale Fe-LRLO_01, si è osservato un andamento attivato come quello mostrato da $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$.

5 Riferimenti bibliografici

1. Thackeray, M. M. *et al.* Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* **17**, 3112–3125 (2007).
2. Lu, Z. & Dahn, J. R. Understanding the Anomalous Capacity of $\text{Li}/\text{LiNi}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}\text{O}_2$ Cells Using In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A815 (2002).
3. Cui, S. L., Gao, M. Y., Li, G. R. & Gao, X. P. Insights into Li-Rich Mn-Based Cathode Materials with High Capacity: from Dimension to Lattice to Atom. *Advanced Energy Materials* vol. 12 2003885 (2022).
4. Wang, J. *et al.* Lithium- and Manganese-Rich Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600906 (2016).
5. Lee, W. *et al.* Advances in the Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 59 2578–2605 (2020).
6. Rozier, P. & Tarascon, J. M. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2490–A2499 (2015).
7. Li, M. & Lu, J. Cobalt in lithium-ion batteries. *Science (80-.)*. **367**, 979–980 (2020).
8. Sovacool, B. K. The precarious political economy of cobalt: Balancing prosperity, poverty, and brutality in artisanal and industrial mining in the Democratic Republic of the Congo. *Extr. Ind. Soc.* **6**, 915–939 (2019).
9. Turcheniuk, K., Bondarev, D., Amatucci, G. G. & Yushin, G. Battery materials for low-cost electric transportation. *Mater. Today* **42**, 57–72 (2020).
10. Manthiram, A., Knight, J. C., Myung, S. T., Oh, S. M. & Sun, Y. K. Nickel-Rich and Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes: Progress and Perspectives. *Adv. Energy Mater.* **6**, (2016).
11. Ravel, B. & Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. in *Journal of Synchrotron Radiation* vol. 12 537–541 (International Union of Crystallography, 2005).
12. Fairley, N. *et al.* Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **5**, 100112 (2021).
13. <http://www.originlab.com/>. Origin, Version 2019b. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
14. Toby, B. H. & Von Dreele, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 544–549 (2013).
15. Ressler, T., Brock, S. L., Wong, J. & Suib, S. L. Multiple-Scattering EXAFS Analysis of Tetraalkylammonium Manganese Oxide Colloids. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6407–6420 (1999).
16. Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C. & McIntyre, N. S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf. Sci.* **600**, 1771–1779 (2006).
17. Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Kobe, B. A. & McIntyre, N. S. Structure and growth of oxides on polycrystalline nickel surfaces. *Surf. Interface Anal.* **39**, 582–592 (2007).
18. Biesinger, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730 (2011).
19. Assat, G. *et al.* Fundamental interplay between anionic/cationic redox governing the kinetics and thermodynamics of lithium-rich cathodes. *Nat. Commun.* **8**, 1–12 (2017).
20. Galakhov, V. R. *et al.* Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, 1–4 (2002).

21. Verde, M. G. *et al.* Effect of morphology and manganese valence on the voltage fade and capacity retention of $\text{Li}[\text{Li}_{2/12}\text{Ni}_{3/12}\text{Mn}_{7/12}]\text{O}_2$. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 18868–18877 (2014).
22. Yao, K. P. C. *et al.* Thermal Stability of Li_2O_2 and Li_2O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A824–A831 (2013).
23. Tanaka, S., Taniguchi, M. & Tanigawa, H. XPS and UPS studies on electronic structure of Li_2O . *J. Nucl. Mater.* **283–287**, 1405–1408 (2000).
24. Ding, X. *et al.* An Ultra-Long-Life Lithium-Rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode by Three-in-One Surface Modification for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **59**, 7778–7782 (2020).
25. Meng, J. *et al.* Synthesis, structure and electrochemical properties of lithium-rich cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ microspheres. *RSC Adv.* **5**, 81565–81572 (2015).
26. Mohanty, D. *et al.* Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction. *J. Power Sources* **229**, 239–248 (2013).
27. Li, Y. *et al.* Three-dimensional fusiform hierarchical micro/nano $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ with a preferred orientation (110) plane as a high energy cathode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 5942–5951 (2016).
28. Jarvis, K. A., Deng, Z., Allard, L. F., Manthiram, A. & Ferreira, P. J. Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: Evidence of a solid solution. *Chem. Mater.* **23**, 3614–3621 (2011).
29. Li, Q. *et al.* Tuning Both Anionic and Cationic Redox Chemistry of Li-Rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ via a ‘three-in-One’ Strategy. *Chem. Mater.* **32**, 9404–9414 (2020).
30. Wu, F. *et al.* Elucidating the Effect of Iron Doping on the Electrochemical Performance of Cobalt-Free Lithium-Rich Layered Cathode Materials. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1902445 (2019).
31. Jiang, M., Key, B., Meng, Y. S. & Grey, C. P. Electrochemical and structural study of the layered, ‘Li-excess’ lithium-ion battery electrode material $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$. *Chem. Mater.* **21**, 2733–2745 (2009).
32. Kang, S. H., Sun, Y. K. & Amine, K. Electrochemical and Ex situ X-ray study of $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ cathode material for Li secondary batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A183 (2003).
33. Baddour-Hadjean, R. & Pereira-Ramos, J. P. Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries. *Chem. Rev.* **110**, 1278–1319 (2010).
34. Julien, C. Local cationic environment in lithium nickel-cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries. *Solid State Ionics* **136–137**, 887–896 (2000).
35. Julien, C. M. & Massot, M. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **100**, 69–78 (2003).
36. Nayak, P. K. *et al.* Erratum: Structural and Electrochemical Evidence of Layered to Spinel Phase Transformation of Li and Mn Rich Layered Cathode Materials of the Formulae $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$) upon Cycling *J. Electrochem. Soc.* **161**, X23–X23 (2014).