



Ricerca di Sistema elettrico

Meccanismi di reazione e proprietà interfacciali dei materiali catodici proposti a contatto di elettroliti ottimizzati per applicazioni ad elevato potenziale

A. Tsurumaki, C. Zamparelli, G. Di Donato, A. Gentili, M.A. Navarra



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

MECCANISMI DI REAZIONE E PROPRIETÀ INTERFACCIALI DEI MATERIALI CATODICI PROPOSTI A CONTATTO DI ELETTROLITI OTTIMIZZATI PER APPLICAZIONI AD ELEVATO POTENZIALE

Akiko Tsurumaki, Corrado Zamparelli, Graziano Di Donato, Alessandra Gentili, Maria Assunta Navarra
Cento di Ricerca HYDRO-ECO, Dipartimento di Chimica
Sapienza Università di Roma (UNIROMA1)

31 dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: *LA68 - Meccanismi di reazione e proprietà interfaciali dei materiali catodici proposti a contatto di elettroliti ottimizzati per applicazioni ad elevato potenziale*

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

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MATERIALI, METODI E COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE DEL Li^+ NEGLI SPINELLI SINTETIZZATI	6
2.2 PRESTAZIONI CELLE AL LI CON I VARI CATODI SINTETIZZATI E MISCELA ELETTROLITICA IL 30/70	8
2.3 PRESTAZIONI CELLE AL LITIO CON CATODI LDNMO E MISCELA ELETTROLITICA 0.3M [$\text{PIP}_{1,202}\text{BOB}$] IN LP71.....	10
3 CONCLUSIONI	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI.....	15

Sommario

Le attività di ricerca si sono concentrate sullo studio delle prestazioni in cella dei materiali catodici ad elevato potenziale redox, sintetizzati e caratterizzati negli anni precedenti. Dal punto di vista tecnico si sono condotte voltammetrie cicliche su celle con configurazione a T aventi come elettrodi positivi gli ossidi $\text{LiMn}_{1.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$), in modo da stimare il coefficiente di diffusione del Li^+ all'interno delle diverse strutture spinello. Anche se i valori di tutti i coefficienti di diffusione D_{Li} sono dello stesso ordine di grandezza ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), il valore più alto trovato corrisponde all'ossido non dopato, LNMO. Per valutare le prestazioni di tutti i materiali catodici in presenza degli elettroliti innovativi sviluppati per applicazioni specifiche ad alta tensione, si sono condotte ciclazioni galvanostatiche nell'intervallo 3.5-5V vs Li/Li⁺. Sia $\text{LiMn}_{1.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$ (*Metal-doped*) che $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (*Li-rich*) sono stati valutati utilizzando come elettrolita una miscela 30:70 (% in peso) di $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{PF}_6$:LP30. Infine, dopo aver identificato il materiale $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ (*"lithium-doped"* LDNMO), come il miglior catodo, questo è stato provato in celle dove, al posto dell'elettrolita convenzionale LP30, si è scelta la miscela originale 0.3M $[\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}]$ in LP71, presentata precedentemente nella linea di attività relativa agli elettroliti.

1 Introduzione

Il litio cobalto ossido (LCO) è uno dei catodi più utilizzati per le batterie agli ioni di litio [1]. Tuttavia, il cobalto è uno dei *critical raw materials* (CRMs) e una strategia per ridurre la dipendenza delle batterie Li-ione dai CRMs è la sostituzione del Co presente nella struttura LCO con differenti metalli di transizione. In quest'ottica, il litio manganese ossido (LMO) in cui il Mn sostituisce totalmente il Co portando ad una struttura a spinello è stato intensamente studiato negli ultimi anni. In aggiunta, l'ulteriore sostituzione di parte del Mn con Ni ha portato agli spinelli $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) che, in virtù dell'elevata densità energetica di 658 W h kg^{-1} ed alta tensione di lavoro a ca. 4.7 V vs Li/Li^+ , sono materiali promettenti per applicazioni nel settore dei trasporti (veicoli elettrici) e dell'accumulo di energia proveniente da fonte rinnovabile [2, 3]. Nonostante queste caratteristiche vantaggiose dei materiali LNMO esistono ancora alcuni ostacoli alla loro completa diffusione commerciale. La presenza di ioni Mn^{3+} , infatti, comporta la ben nota distorsione strutturale di Jahn-Teller e la disproporzione del Mn^{3+} in Mn^{2+} che, a causa della sua solubilità nell'elettrolita, porta inevitabilmente ed irreversibilmente alla perdita di materiale attivo e alla diminuzione di capacità specifica durante cicli di carica/scarica successivi [4, 5]. Ulteriore difficoltà è data dalla presenza in tutti gli spinelli LNMO, indipendentemente se con struttura a fase ordinata P432 o disordinata Fd-3m, di una possibile impurezza $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}$ che, seppur importante per la stabilità strutturale, comporta una diminuzione di ioni Li e Ni responsabili dell'attività elettrochimica, e quindi della capacità erogata [6].

Per limitare almeno parzialmente questi ostacoli una possibilità è la sostituzione parziale di Ni e Mn presenti nello spinello con metalli di transizione differenti come Cr e/o Fe [7]. Tale sostituzione, oltre a ridurre la presenza dell'impurezza strutturale, può portare ad ibridizzazione redox del Mn presente, limitando, almeno parzialmente, la quantità di Mn^{3+} a favore di Mn^{4+} stabilizzante la struttura. Inoltre, la presenza di questi metalli, tenendo conto delle dimensioni e delle giuste quantità, può portare anche alcuni vantaggi di natura elettrochimica al materiale stesso grazie all'attività di nuove coppie redox. Per aumentare le prestazioni elettrochimiche degli spinelli LNMO un'altra possibilità è quella di aumentare la quantità di Litio disponibile per il processo di intercalazione/deintercalazione [8]. Come già specificato nei report precedenti questo obiettivo può essere perseguito attraverso una strada sintetica, utilizzando un eccesso rispetto lo stechiometrico del precursore del litio, oppure per via elettrochimica.

Per aumentare la stabilità elettrochimica degli elettroliti accoppiati a catodi ad alto potenziale, tipo LNMO, una strategia consiste nell'utilizzare miscele di liquidi ionici (ILs) ed elettroliti convenzionali a base di carbonati [9]. Oltre a sfruttare la maggior sicurezza dei liquidi ionici, garantita dalla minor infiammabilità rispetto ai solventi organici tipicamente usati (EC, DMC, DEC, etc), sono ormai note le potenzialità che essi hanno di stabilizzare l'interfaccia elettrodo/elettrolita [10]. Ad esempio, la capacità di anioni come il bis(ossalato)borato (BOB) di generare stabili *solid-electrolyte interface* (SEI) all'interfaccia elettrodo negativo/elettrolita e *cathode-electrolyte interface* (CEI) all'interfaccia elettrodo positivo/elettrolita è ormai assodata [11]. Un altro esempio, già attenzionato in ricerche passate, sono i ILs basati su anioni PF_6 che, utilizzati come additivo, stabilizzano gli elettroliti a base di carbonati. Spinti da questi vantaggi, nell'ambito del progetto, sono state considerate due serie di elettroliti: i) N-etossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato)borato, $[\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}]$, disciolto in LP71 (1M LiPF_6 in EC:DMC:DEC) e ii) N-butir-N-metilpirrolidinio esafluorofosfato, $[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$, disciolto in LP30 (1M LiPF_6 in EC:DMC). Viene riportato lo studio delle prestazioni elettrochimiche dei materiali catodici indagati in celle Li, in cui al posto delle tradizionali soluzioni elettrolitiche, vengono utilizzate le miscele proposte a base di liquidi ionici.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali, Metodi e Coefficiente di Diffusione del Li^+ negli spinelli sintetizzati

Nell'ambito del progetto di ricerca la valutazione elettrochimica ha riguardato i materiali catodici ottenuti attraverso la sintesi mecano-chimica a stato solido descritta nel report del primo anno. Di seguito, in **Tabella 1**, si riportano acronimi e stechiometria di tutti i materiali investigati a struttura spinello:

Tabella 1: Ossidi misti ottenuti per via mecano-chimica

CAMPIONE	ACRONIMO
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	LNMO
$\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LCNMO
$\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LFNMO
$\text{LiCr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LCFNMO
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$	LDNMO
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	LRNMO

Per condurre la caratterizzazione elettrochimica dei materiali provenienti dal processo sintetico, ciascun 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, comunemente chiamata "slurry", viene quindi colata a lama su un foglio di alluminio e riscaldata su piastra a 70 ° C. Gli elettrodi risultanti vengono quindi incisi tramite un punzone in dischi ($\varnothing = 10$ mm) ed essiccati a 110 °C sottovuoto prima di riporli in una glove-box riempita di Argon ($\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm, $\text{O}_2 < 1$ ppm) sino a successivo utilizzo. Per le misure voltammetriche e le ciclazioni galvanostatiche sono state usate celle a T (Swagelock) con tre cilindri di acciaio inossidabile come collettori di corrente. Le celle assemblate hanno la configurazione Li|elettrolita|catodo con diversi materiali attivi. I due separatori Whatmann utilizzati vengono prima posizionati tra un disco di litio (anodo) e un elettrodo con il materiale da studiare (catodo) e, successivamente imbevuti con 200 mg di elettroliti che, a seconda dei casi, sono stati la miscela LP30:[Py_{1,4}]PF₆ 30:70 in peso (IL30/70) e 0.3M [Pip_{1,201}BOB] in LP71.

In aggiunta a quanto ottenuto sulle prestazioni elettrochimiche degli spinelli durante i primi due anni, l'attività di quest'anno ha previsto la stima del coefficiente di diffusione del Li^+ nelle strutture LNMO, LCNMO, LFNMO e LCFNMO. A tal fine, dopo assemblaggio delle celle come descritto sopra, con elettrolita LP30, sono state condotte analisi in voltammetria ciclica con velocità di scansione differenti per valutare il coefficiente di diffusione dello ione Li^+ . Di seguito si riportano i voltammogrammi ottenuti nell'intervallo fra 3.5-5V utilizzando velocità di scansione differenti (0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.75, 1.0 e 2.0 mV sec^{-1}), **Figura 1**.

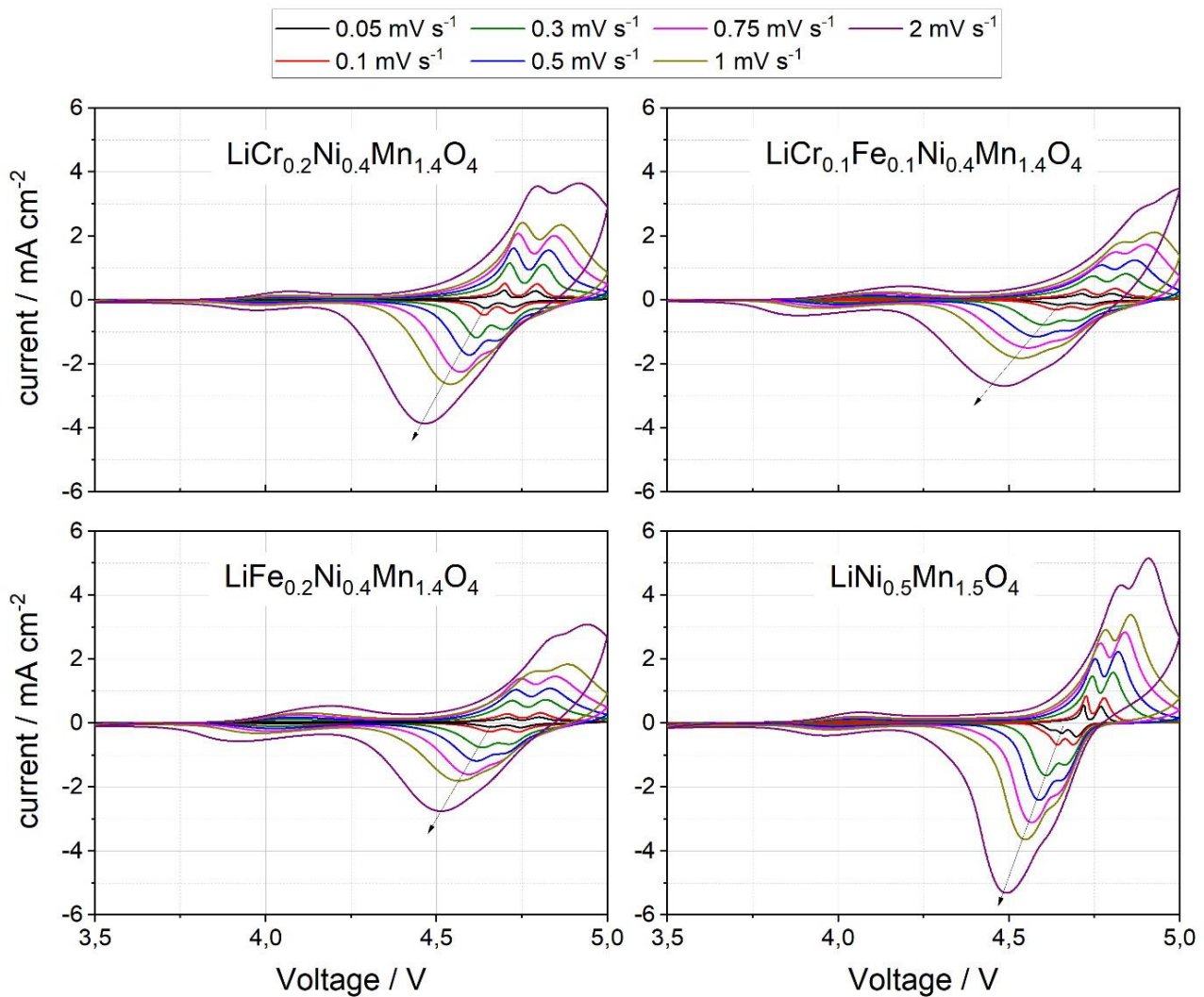


Figura 1: Voltammogrammi ottenuti in celle Li|LP30|catodo con i seguenti materiali catodici: LDNMO, LCFNMO, LFNMO e LNMO. Velocità di scansione: 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0 mV sec⁻¹ (crescenti secondo il verso indicato dalla freccia).

Per calcolare il coefficiente di diffusione dello ione Li⁺ all'interno delle strutture spinello dei differenti ossidi si fa riferimento all'equazione di Randles-Sevcik in condizioni di linearità, riportata di seguito, Eq. 1:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A (D_{Li})^{1/2} v^{1/2} (C_{Li}^0) \dots \dots \dots \text{Eq.1}$$

dove i_p è la corrente del picco redox, n rappresenta il numero di elettroni coinvolti nella reazione (per la serie di LNMO, $n=1$), A è l'area superficiale dell'elettrodo (pari a 0.785 cm², considerando dischi dal diametro $d=10$ mm), D_{Li} è il coefficiente di diffusione del Li⁺, $v^{1/2}$ è la velocità di scansione, e C_{Li}^0 è la concentrazione di ioni litio nell'elettrodo (pari a 0.02378 mol cm⁻³, assumendo la densità teorica dello spinello). L'assenza di transizioni di fase e la scelta di basse velocità di scansione durante i test consentono di assumere valida l'assunzione lineare dell'equazione di Randles-Sevcik e quindi di poter calcolare, per ciascun ossido, il coefficiente di diffusione del Litio all'interno della struttura. Tale parametro viene ricavato tramite estrapolazione del coefficiente angolare della retta ottenuta riportando la corrente del picco i_p

relativa al processo redox a carico del Ni (≈ 4.7 V vs Li/Li⁺) in funzione della radice quadrata delle velocità di scansione selezionate $v^{1/2}$ durante le misure, **Figura 2**.

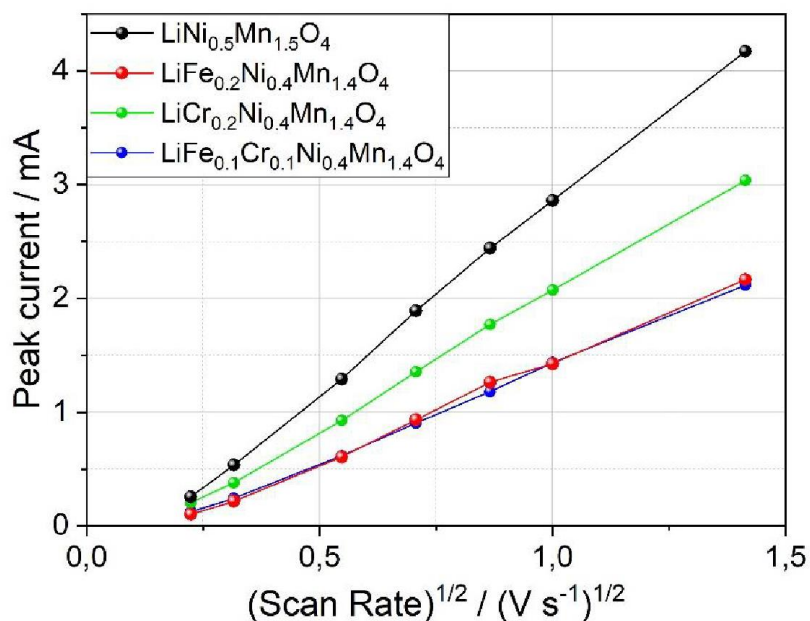


Figura 2: Grafico per l'ottenimento del coefficiente di diffusione del Litio, che riporta la corrente di picco relativa al processo redox del Ni (≈ 4.7 V vs Li/Li⁺ in Figura 1) vs radice quadrata della velocità di scansione.

Dall'estrapolazione dei coefficienti angolari delle rette ottenute si ricavano i seguenti coefficienti di diffusione, **Tabella 2**. Come riportato in letteratura [7], il coefficiente D_{Li} dell'ossido LNMO è nell'ordine di 10^{-11} cm²s⁻¹, precisamente 4.39×10^{-11} cm²s⁻¹ nel nostro caso. Per quanto riguarda i coefficienti calcolati per gli altri campioni, nonostante siano tutti nell'ordine di grandezza di 10^{-11} cm²s⁻¹ e quindi comparabili fra loro, agli spinelli dopati con Fe (LFNMO e LCFNMO) corrispondono i valori più bassi. Tale risultato è coerente con quanto visto nel primo anno durante le ciclazioni galvanostatiche, da cui risultava una minor capacità specifica erogata dallo spinello drogato con Fe.

Tabella 2: Coefficienti di diffusione del Li⁺ per i diversi ossidi misti a struttura spinello usati come materiali catodici.

Spinello	D_{Li} (cm ² s ⁻¹)
LNMO	$4.39 \pm 0.10 \times 10^{-11}$
LFNMO	$1.23 \pm 0.05 \times 10^{-11}$
LCNMO	$2.31 \pm 0.06 \times 10^{-11}$
LCFNMO	$1.14 \pm 0.03 \times 10^{-11}$

2.2 Prestazioni celle al Li con con i vari catodi sintetizzati e miscela elettrolitica IL 30/70

Per valutare l'utilizzo dei materiali catodici studiati in presenza di elettroliti contenenti liquidi ionici si sono assemblate celle con anodo di Li metallico in cui, al posto del tradizionale LP30, si è scelto di usare come elettrolita una miscela, già studiata dal nostro gruppo di ricerca [9], denominata IL 30/70. Tale miscela è ottenuta sciogliendo in rapporti 30:70 % in peso, quantità note di, rispettivamente, IL [Py₁₄]PF₆ e LP30, entrambi commerciali. L'utilizzo di questa miscela come elettrolita liquido in celle al Li con elettrodo positivo di LNMO commerciale ha mostrato ottimi risultati in termini di stabilità per cicli prolungati ed efficienza coulombica [9].

Una volta preparate le celle a due elettrodi con Li metallico come anodo, miscela IL 30/70 come elettrolita e uno dei nostri catodi come elettrodo positivo, si sono condotte le ciclagioni galvanostatiche in condizioni di corrente 1C e in un intervallo di potenziale fra 3.5 e 5 V vs Li/Li⁺. Nella **Tabella 3** si riportano i valori di capacità specifica teorica corrispondenti ai vari materiali catodici ed utilizzata per il calcolo della corrente, ottenuta attraverso l'Eq. 2:

$$C_{Th} = \frac{F}{t * MW} = \frac{96485}{3600 * MW} = \frac{26.8014}{MW} \dots\dots\dots Eq. 2$$

dove C_{Th} è la capacità specifica teorica gravimetrica, F rappresenta la costante di Faraday, t è il tempo espresso in secondi, e MW la massa molecolare dell'ossido litiato. La corrente per la ciclagione a 1C per ogni materiale catodico è calcolata facendo riferimento alla C_{Th} .

Tabella 3: Capacità specifica teorica per gli spinelli studiati.

Materiale attivo	Capacità specifica teorica (mAh g⁻¹)
LNMO	146.7
LCNMO	147.5
LFNMO	146.9
LCFNMO	147.2
LDNMO	155.2
LRNMO	145.6

In **Figura 3** e **Figura 4** sono riportate le ciclagioni galvanostatiche per i diversi ossidi studiati. In entrambe le figure sono riportati i cicli di carica/scarica per il campione da sintesi mecanochimica non drogato LNMO (curva nera) che viene usato come riferimento. L'utilizzo di IL in miscela con un elettrolita comporta generalmente l'aumento della viscosità della soluzione e di conseguenza può causare un aumento delle sovratensioni e conseguente diminuzione della capacità specifica erogata dal materiale attivo. Nonostante ciò, per tutti i campioni eccetto l'LNMO non drogato, non si osserva questa diminuzione di capacità erogata suggerendo quindi prestazioni elettrochimiche dei campioni studiati confrontabili, se non di poco superiori, rispetto agli stessi ossidi, provati nel primo e secondo anno utilizzando il solo LP30 commerciale. Per i campioni *Me-doped* si osserva come l'aggiunta di Cr alla struttura in LCNMO, comporti un aumento nella capacità specifica erogata rispetto al campione non drogato LNMO. Al contrario, la presenza di Fe, sia da solo, in LFNMO, che in co-presenza con Cr, nel campione LCFNMO, comporta una diminuzione della capacità specifica erogata rispetto all'ossido non drogato. Con riferimento alla parte dx della **Figura 3** si osserva che la presenza del Fe all'interno della struttura, nonostante porti ad ossidi in grado di erogare minore capacità, conduce a prestazioni migliori in termini di ritenzione di capacità e quindi stabilità per cicli prolungati dell'ossido LFNMO (curva rossa).

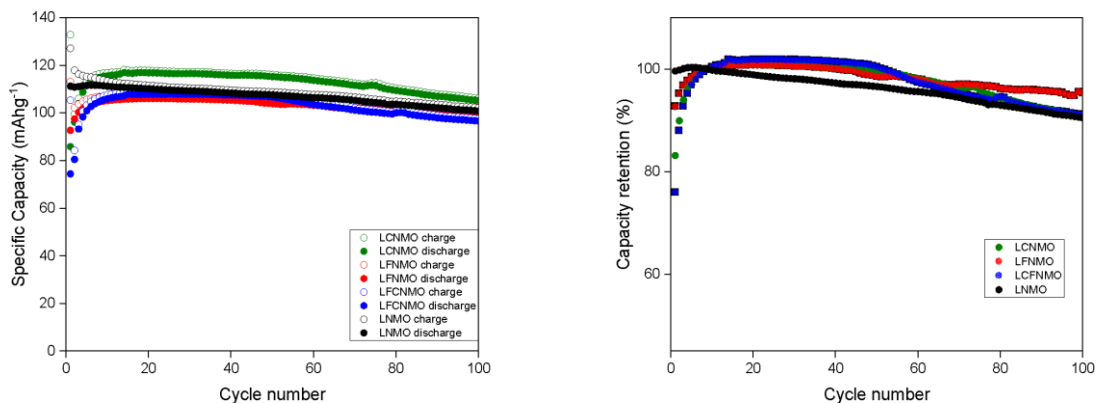


Figura 3: sx) Cicli galvanostatici di carica (pallino vuoto) e scarica (pallino pieno) per le celle Li|IL 30/70|catodo (LNMO: nero; LCNMO: verde; LFNMO: rosso; LFCNMO: blu). dx) ritenzione di capacità calcolata rispetto al 10-ecimo ciclo in scarica.

Per i campioni arricchiti in Litio, si riporta in **Figura 4** l’andamento della capacità specifica in funzione dei cicli di carica e scarica, in celle con anodo di litio metallico, elettrolita IL30/70 e catodo LDNMO o LRNMO; a titolo di confronto vengono riportate nello stesso grafico le prestazioni del catodo di sintesi LNMO non drogato. Particolarmente interessante è il campione LDNMO dove, ad una capacità specifica erogata piuttosto elevata di circa 103 mAh g⁻¹, è anche associata una ritenzione di capacità pari a circa il 96% di quella iniziale, in corrispondenza del 70-esimo ciclo. A confronto, LRNMO mostra un buon tasso di ritenzione della capacità ma la sua capacità assoluta è bassa rispetto a LDNMO. Tra i sei catodi testati, il campione che ha mostrato sia un alto valore di capacità specifica erogata che una buona ritenzione di capacità è stato l’ossido LDNMO. Pertanto, gli ulteriori studi elettrochimici al paragrafo successivo sono stati condotti solo per LDNMO.

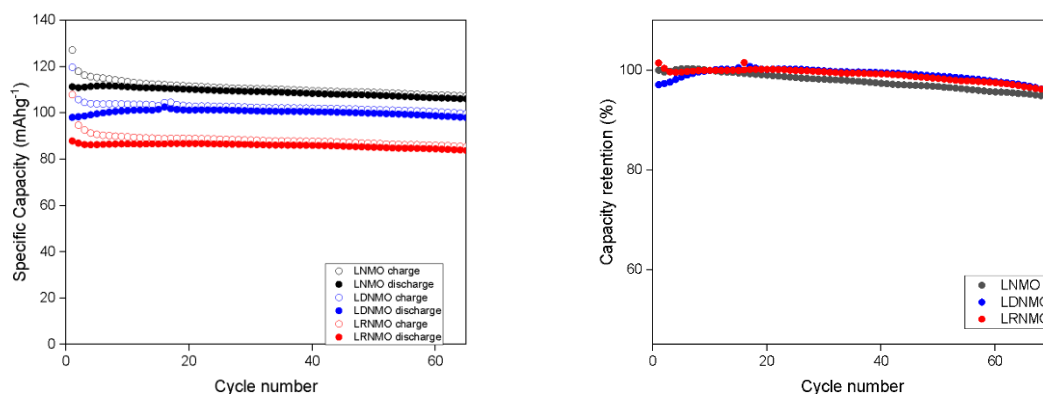


Figura 4: sx) Cicli galvanostatici di carica (pallino vuoto) e scarica (pallino pieno) per le celle Li|IL 30/70|catodo (LNMO: nero; LDNMO: blu; LRNMO: rosso); dx) ritenzione di capacità specifica in scarica rispetto al 10-ecimo ciclo.

2.3 Prestazioni celle al Litio con catodi LDNMO e miscela elettrolitica 0.3M [Pip_{1,202}BOB] in LP71

A differenza di quanto fatto per la miscela IL30/70, in cui la concentrazione di liquidi ionico, pur non essendo il componente principale, è alta (30wt), è possibile utilizzare i liquidi ionici come additivi della

miscela e quindi come componenti a bassa concentrazione, come fatto nelle miscele 0.1M e 0.3M IL-BOB o IL-DFOB discusse nel primo e secondo anno di progetto. In questo caso, un aspetto importante è la scelta del liquido ionico (IL) adatto a proteggere efficacemente l'interfaccia elettrolita/elettrodo, soprattutto per catodi ad alto potenziale redox. Infatti, la scelta di utilizzare liquidi ionici a controparte anionica [BOB] è dovuta alla loro abilità, già nota in letteratura [12], nel formare uno strato protettivo in corrispondenza della superficie degli elettrodi. Nonostante tale capacità è stata ampiamente studiata e dimostrata per elettrodi negativi costituiti da materiali carboniosi, alcune evidenze [13] mostrano la possibilità di utilizzare questi liquidi ionici anche per materiali catodici in modo da formare uno strato passivante comunemente chiamato CEI. L'utilizzo di questi ILs come additivi in miscela consente di ridurre o, quantomeno, compensare parzialmente i tipici svantaggi associati all'utilizzo di liquidi ionici. Alcuni esempi sono l'aumento della viscosità della soluzione ottenuta rispetto alla viscosità della sola miscela di carbonati e il conseguente aumento delle resistenze interfacciali. Nell'ambito del progetto, per la formulazione del liquido ionico si è scelto la controparte cationica organica Il $\text{Pip}_{1,202}^+$ che, grazie alla presenza di catene eteree flessibili, garantisce un aumento della solubilità del liquido ionico risultante, rispetto ai classici sistemi LiBOB-soluzione di carbonati.

Come già sottolineato nella sezione precedente, al materiale catodico LDNMO è associata una elevata capacità specifica erogata e una buona ritenzione della capacità per cicli prolungati, anche con elettrolita non convenzionale IL30/70. Inoltre, come riportato nell'ultimo anno, l'uso di LDNMO permette un ciclo galvanostatico caratterizzato da elevate stabilità persino in un range più esteso di potenziale (2.3-5V vs Li/Li⁺). Tutto questo rende il catodo LDNMO particolarmente interessante per applicazioni in cui la diminuzione del potenziale medio operativo viene compensata dal guadagno in stabilità del reticolo e delle prestazioni elettrochimiche per cicli prolungati. A tal fine, si è deciso di assemblare celle al Li utilizzando la miscela elettrolitica 0.3M [$\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}$] in LP71 e LDNMO come materiale catodico. Preliminarmente, si è condotta una ciclizzazione galvanostatica nel tipico intervallo di potenziale (3.5-5V vs Li/Li⁺) e corrente 0.2C,

Figura 5:

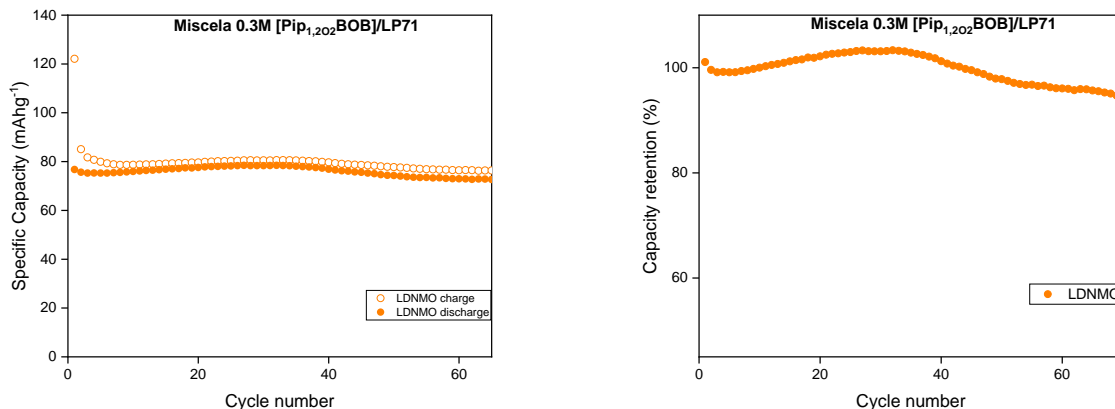


Figura 5: sx) Cicli galvanostatici di carica (pallino vuoto) e scarica (pallino pieno) per le celle Li|0.3M [$\text{Pip}_{1,201}\text{BOB}$] in LP71|LDNMO, 3.5-5V @ 0.2C: dx) ritenzione di capacità rispetto al 10-ecimo ciclo in scarica.

L'utilizzo di una miscela in cui è disciolto un liquido ionico porta ad una diminuzione della capacità specifica erogata, che si stabilizza attorno a valori di circa 80 mAh g⁻¹. Questo valore di capacità è paragonabile a quanto si otterrebbe utilizzando LDNMO come catodo e solo LP71 come elettrolita (capacità in scarica dopo 10 cicli circa 85 mAh g⁻¹, grafico non riportato). Tuttavia, va notato che, nella nostra ricerca passata, la cella al Li con LP71, come elettrolita, e LNMO commerciale come catodo erogava una capacità specifica intorno ai 120 mAh g⁻¹ [14]. Una spiegazione plausibile è che la diminuzione potrebbe essere dovuta alla possibile variazione di composizione dell'LP71, qui utilizzato in miscela con il liquido ionico, oppure all'interfaccia non

ottimizzata tra l'elettrolita e il materiale catodico LDNMO. Nonostante il valore di capacità specifica erogata non sia elevato, la ritenzione di capacità ottenuta è buona, pari al 93% dopo circa 70 cicli, parte dx della [Figura 5](#).

3 Conclusioni

Durante quest'anno è stata approfondita la caratterizzazione elettrochimica dei materiali catodici studiati negli anni precedenti. In particolare, gli esperimenti di voltammetria ciclica, uniti all'analisi dei dati secondo l'equazione di Randles-Sevcik, hanno consentito di determinare il coefficiente di diffusione degli ioni Li^+ per il campione LNMO non drogato e per i campioni drogati con metalli di transizione, LCNMO, LFNMO e LCFNMO. Dalla stima di questi coefficienti è emerso che, nonostante l'ordine di grandezza sia lo stesso di quello trovato per tutti i campioni ($\sim 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), il *doping* con Fe porta a spinelli con coefficiente di diffusione minore. Sia per gli spinelli drogati con i metalli di transizione che per gli spinelli arricchiti in Litio, inoltre, si sono valutate le prestazioni in associazione all'utilizzo di miscele di liquidi ionici. Nello specifico, l'utilizzo della miscela IL 30/70 ($[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$ al 30% in LP30), nonostante la concentrazione elevata di liquido ionico disciolto, sembrerebbe essere vantaggioso oltre che per motivi di sicurezza anche in termini di capacità specifica erogata e ritenzione di capacità. Infatti, anche se la miscela elettrolitica è molto concentrata (30wt% di IL) e dunque la viscosità del mezzo maggiore, nessuno spinello drogato eroga capacità specifiche minori rispetto ai risultati ottenuti dagli anni precedenti con elettrolita convenzionale. Inoltre, per LFNMO e LDNMO, l'utilizzo della miscela IL 30/70 aumenta le prestazioni elettrochimiche in termini di stabilità per cicli prolungati. Per la miscela 0.3M $[\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}]$ in LP71, si è scelto di testare attraverso cicli di carica/scarica tra 3.5-5V e correnti 0.2C solo l'ossido LDNMO, in virtù delle sue promettenti prestazioni elettrochimiche. In tal caso si assiste ad una diminuzione della capacità specifica erogata e ad una ritenzione di capacità di circa 93% dopo 70 cicli. Per questi ultimi sistemi di accumulo, si ritengono necessarie ulteriori ottimizzazioni riguardo la miscela elettrolitica; esempi sono la purificazione dell'elettrolita a base carbonati, del liquido ionico e l'ottimizzazione del rapporto fra i vari componenti.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] G.G. Eshetu, H. Zhang, X. Judez, H. Adenusi, M. Armand, S. Passerini, E. Figgemeier, Production of high-energy Li-ion batteries comprising silicon-containing anodes and insertion-type cathodes, *Nat. Commun.*, 12 (2021) 5459.
- [2] T.-F. Yi, J. Mei, Y.-R. Zhu, Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 316 (2016) 85-105.
- [3] G. Liang, V.K. Peterson, K.W. See, Z. Guo, W.K. Pang, Developing high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: current achievements and future prospects, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 15373-15398.
- [4] F. Zou, Z. Cui, H.C. Nallan, J.G. Ekerdt, A. Manthiram, Long-Term Cycling of a Mn-Rich High-Voltage Spinel Cathode by Stabilizing the Surface with a Small Dose of Iron, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (2021) 13297-13306.
- [5] H.B. Lin, Y.M. Zhang, J.N. Hu, Y.T. Wang, L.D. Xing, M.Q. Xu, X.P. Li, W.S. Li, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ nanoparticles: Synthesis with synergistic effect of polyvinylpyrrolidone and ethylene glycol and performance as cathode of lithium ion battery, *J. Power Sources*, 257 (2014) 37-44.
- [6] G.Q. Liu, L. Wen, X. Wang, B.Y. Ma, Effect of the impurity $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ on the electrochemical properties of 5V cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, *J. Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9377-9381.
- [7] W. Liu, Q. Shi, Q. Qu, T. Gao, G. Zhu, J. Shao, H. Zheng, Improved Li-ion diffusion and stability of a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode through in situ co-doping with dual-metal cations and incorporation of a superionic conductor, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 145-154.
- [8] J. An, L. Shi, G. Chen, M. Li, H. Liu, S. Yuan, S. Chen, D. Zhang, Insights into the stable layered structure of a Li-rich cathode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 19738-19744.
- [9] A. Tsurumaki, M. Agostini, R. Poiana, L. Lombardo, E. Lufrano, C. Simari, A. Matic, I. Nicotera, S. Panero, M.A. Navarra, Enhanced safety and galvanostatic performance of high voltage lithium batteries by using ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 316 (2019) 1-7.
- [10] G.M.A. Girard, M. Hilder, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett, Role of Li Concentration and the SEI Layer in Enabling High Performance Li Metal Electrodes Using a Phosphonium Bis(fluorosulfonyl)imide Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 21087-21095.
- [11] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen, Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications, *J. Power Sources*, 129 (2004) 14-19.
- [12] K. Xu, S. Zhang, T.R. Jow, W. Xu, C.A. Angell, LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A26.
- [13] G.V. Zhuang, K. Xu, T.R. Jow, P.N. Ross, Study of SEI Layer Formed on Graphite Anodes in PC/LiBOB Electrolyte Using IR Spectroscopy, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A224.
- [14] A. Tsurumaki, M. Branchi, A. Rigano, R. Poiana, S. Panero, M.A. Navarra, Bis(oxalato)borate and difluoro(oxalato)borate-based ionic liquids as electrolyte additives to improve the capacity retention in high voltage lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 315 (2019) 17-23.

5 Abbreviazioni e acronimi

DEC.....	dietil carbonato
DMC	dimetil carbonato
EC.....	etilene carbonato
LCNMO	campione di $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LFNMO	campione di $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LCFNMO	campione di $\text{LiCr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LDLNMO	campione di $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$
LRLNMO	campione di $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
LNMO	campione di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
Li	elemento chimico Litio
$[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$	liquido ionico N-butil-N-metilpirrolidinio esafluorofosfato
$[\text{Pip}_{1,202}\text{BOB}]$	liquido ionico N-etossietil-N-metilpiperidinio bis(ossalato)borato
LP30	elettrolita commerciale a base di LiPF_6 , dimetil carbonato, etilen carbonato
LP71	elettrolita commerciale a base di LiPF_6 , dimetil carbonato, etilen carbonato, dietilcarbonato
miscela IL30/70	miscela elettrolitica contenente $[\text{Py}_{1,4}]\text{PF}_6$ disciolto in LP 30 in rapporti 30:70% in peso
miscela 0.3M BOB	miscela elettrolitica contenente $[\text{Pip}_{1,201}\text{BOB}]$ a concentrazione 0.3M in LP71
Mn.....	elemento chimico Manganese
Ni	elemento chimico Nichel
O	elemento chimico Ossigeno
OCV	tensione a circuito aperto (open circuit voltage)
<i>P4332</i>	fase ordinata dello spinello
<i>Fd3m</i>	fase cristallina disordinata dello spinello

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

Tesi di Laurea:

Il presente lavoro è in parte collegato alla ricerca svolta da Corrado Zamparelli durante la sua tesi di laurea magistrale in Chimica Industriale, Sapienza Università di Roma.

Articoli:

- Ruggero Poiana, Ernestino Lufrano, Akiko Tsurumaki, Cataldo Simari, Isabella Nicotera and Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, 401 (2022) 139470, doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139470:
"Stable Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Li-Batteries".
- Giovanna Maresca, Akiko Tsurumaki, Naoki Suzuki, Koji Yoshida, Stefania Panero, Yuichi Aihara, Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, 2021, 395, 139104, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139104:
"Sn-C anodes for bulk-type all-solid-state batteries"
- Pier Giorgio Schiavi, Robertino Zanoni, Mario Branchi, Camilla Marcucci, Corrado Zamparelli, Pietro Altimari, Maria Assunta Navarra and Francesca Pagnanelli, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 13303–13311, doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04690:
"Upcycling Real Waste Mixed Lithium-Ion Batteries by Simultaneous Production of rGO and Lithium-Manganese-Rich Cathode Material"

Presentazioni a convegni:

- NanoInnovation 2021, Roma, Italia, 21-23 settembre 2021, A. Tsurumaki, R. Poiana, E. Lufrano, C. Simari, I. Nicotera, M.A. Navarra:
"Safe Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Lithium Batteries" Orale
- XXVII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (SCI2021), online, 14-23 settembre 2021, A. Tsurumaki, R. Poiana, E. Lufrano, C. Simari, I. Nicotera, M.A. Navarra:
"Highly Versatile Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Lithium Batteries" Orale
- Simposio "Bridging two centuries of electrochemical energy storage and conversion - in honor of Roberto Marassi", Camerino, Italia, 4-5 February 2021 (modalità online). Maria Assunta Navarra:
"Electrode and Electrolyte Materials for Fuel Cells and Lithium Batteries". Invited Lecture.
- The 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry - ISE, Symposium 7 "Next-generation Batteries: Novel chemistry and design", 29 Agosto – 3 Settembre 2021, Jeju Island, Korea ed on-line (a causa dell'emergenza COVID-19). Maria Assunta Navarra, Ruggero Poiana, Akiko Tsurumaki, Ernestino Lufrano, Cataldo Simari, Isabella Nicotera:
"Safe Gel Polymer Electrolytes for High Voltage Lithium batteries". Invited Lecture.

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 Electrochimica 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 Electrochimici" (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 ad INSTM, all'associazione GISEL (Gruppo Italiano Sistemi di accumulo Electrochimico 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 89 articoli scientifici in riviste internazionali, 4 proceeding, 4 articoli in riviste nazionali, 2 capitoli di libro e 1 brevetto (EU/USA). 2000 citazioni, H-index 24 (Scopus).

GENTILI Alessandra / PhD / Professore Associato: è Professore Associato di Sapienza Università di Roma dal 2005. Presso la stessa Università, si laurea con lode in Chimica Industriale, consegue il titolo di Dottore in Scienze Chimiche e svolge attività come ricercatore (1999-2004). Consegue l'idoneità nazionale come Professore di I fascia, CHIM 01 (tornata 2012 e 2019). E' Direttore del centro di ricerca interdisciplinare HYDRO-ECO di Sapienza e del Master di II livello "Tecniche scientifiche di indagine nel settore alimentare". Ricopre l'insegnamento di "Chimica Analitica III con laboratorio" (LT in Chimica, canale AL; LM in Chimica Industriale) ed è membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in "Scienze Chimiche" e del Comitato di Monitoraggio-Didattica della Facoltà di SMFN. Fa parte dell'Editorial Board di Journal of Chromatography A, Molecules and CAC. È stata valutatore internazionale delle attività di Ricerca dell'Accademia delle Scienze della Repubblica Ceca (2010-2014) e revisore internazionale di progetti di ricerca (Kuwait Foundation for the Advancement of Science; Ghent University; Chilean Government FONDECYT Program) e Tesi di Dottorato (Universidad de La Laguna, Spain). Ha stabilito collaborazioni nazionali e internazionali. Nel 2006, è stata invitata dal IIQAB-CSIC (Proff. Barcelo e Petrovic) ad unirsi alla rete europea di laboratori di riferimento GC-MS e LC-MS, nell'ambito del progetto NORMAN (Network of Reference Laboratories for Monitoring of Emerging Environmental Pollutants; 2006-2008). È autrice di 123 pubblicazioni e 10 capitoli, 3700 citazioni, H-index 32 (Scopus).

TSURUMAKI Akiko / PhD / Assegnista di Ricerca: ha conseguito la laurea in Ingegneria nel marzo del 2012 presso Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT) in Giappone, con una tesi intitolata "Evaluation of Compatibility Between Ionic Liquids and Polymers for the Design of Ion Conductive Materials". Durante il periodo di studi universitari ha ottenuto la borsa di studio "ITP International Program for Training Pre-Tenure-Track: Young Researchers in Nano-Materials", che le ha permesso di trascorrere un periodo in Italia presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Nel marzo 2015 ha conseguito il titolo di dottore di ricerca in Ingegneria presso TUAT, con una tesi intitolata "Basic Studies and Functional Design of Fluorinated Polymer/Ionic Liquid Composites". Durante il suo dottorato ha ottenuto la prestigiosa borsa di studio "Japan Society for the Promotion of Science Research Fellow (DC2)". In seguito, ha iniziato a lavorare presso TUAT come post doc. Da maggio 2016 è assegnista di ricerca presso l'Università degli Studi di ROMA "La Sapienza". Ha partecipato a numerosi convegni con presentazioni orali, anche su invito, e ottenuto due premi per il miglior poster. Autore di 24 articoli scientifici in riviste internazionali. 213 citazioni, H-index 11 (Scopus).

ZAMPARELLI Corrado / tesista (poi Assegnista di Ricerca): ha conseguito la laurea triennale in Chimica Industriale nel 2018 presso il dipartimento di Chimica dell'Università di Roma la Sapienza. Presso la stessa università, nel 2021, ha conseguito anche la laurea Magistrale in Chimica Industriale, indirizzo A.R.E.S. (ambiente, risorse, energia e sicurezza) difendendo la tesi dal titolo "Sintesi e Caratterizzazione di materiali elettrodi a partire da una polvere di batterie Li-ione a fine vita". Durante la formazione accademica ha acquisito competenze sia sui processi di riciclo di batterie Li-ione esauste tramite processi idrometallurgici che, sullo sviluppo e caratterizzazione di nuovi materiali elettrodi ed elettrolitici. Vincitore di un assegno di ricerca finanziato dal centro di ricerca HYDRO-ECO è attualmente coinvolto nel progetto "Materiali ligneo-cellulosici per la realizzazione di batterie al Litio green". Autore di 1 articolo scientifico pubblicato in rivista internazionale.

DI DONATO Graziano / Dottorando: ha conseguito la Laurea triennale in Chimica Industriale nell'A.A. 2015/2016 presso l'Università di Roma "La Sapienza", con un lavoro di tesi in Processi e Impianti industriali riguardante il "Risanamento di acqua di falda contaminate da 1,1,2,2-Tetracloroetano mediante processo bio-elettrochimico", sotto la supervisione del Prof. Mauro Majone. Ha quindi ottenuto nell'A.A. 2018/2019, presso lo stesso Ateneo, la Laurea Magistrale con votazione di 110/100 e lode difendendo una tesi sullo "Studio di sistemi anodici carboniosi ed elettroliti innovativi per batterie litio-ione" sotto la supervisione della Prof.ssa Maria Assunta Navarra. Da Novembre 2020 è iscritto al XXXVI Ciclo di Dottorato in Scienze Chimiche presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma "La Sapienza" e svolge la propria attività di ricerca nei laboratori del gruppo ENAM (Electrochemistry and Nanotechnologies for Advanced Materials) su un progetto riguardante lo studio di catodi ed elettroliti ibridi, includendo applicazioni in batterie allo stato solido litio-zolfo.