



Ricerca di Sistema elettrico

# Materiali compositi del tipo lamellare- spinello come catodi ad elevata capacità per batterie litio-ione

R. Grieco, L. Della Seta, P.P. Proisini, L. Silvestri

Report RdS/PTR(2019)/091

## MATERIALI COMPOSITI DEL TIPO LAMELLARE-SPINELLO COME CATODI AD ELEVATA CAPACITÀ PER BATTERIE LITIO-IONE

R. Grieco, L. Della Seta, P.P. Prosini, L. Silvestri (ENEA)

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: *WP1 - Accumulo elettrochimico*

Linea di attività: *LA 1 - Catodi lamellari e/o spinello per batterie litio ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	7
2.1 SINTESI DEI MATERIALI.....	7
2.2 TECNICHE SPERIMENTALI.....	7
2.2.1 <i>Caratterizzazione chimico-fisica</i> .....	7
2.2.2 <i>Preparazione degli elettrodi ed assemblaggio delle celle a litio</i> .....	8
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	9
3.1 STUDIO DELLE PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DEI MATERIALI SINTETIZZATI.....	9
3.1.1 <i>Analisi della struttura mediante diffrazione di Raggi X</i> .....	9
3.1.2 <i>Analisi morfologica mediante microscopia elettronica a scansione</i> .....	10
3.2 VALUTAZIONE DELLE PROPRIETÀ ELETTROCHIMICHE IN CELLA A LITIO.....	13
3.2.1 <i>Ciclazioni Galvanostatiche</i> .....	13
3.2.2 <i>Rate capability</i> .....	15
4 CONCLUSIONI.....	16
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

## Sommario

La ricerca di nuovi materiali catodici per batterie litio-ione rappresenta ad oggi il collo di bottiglia per lo sviluppo di nuovi dispositivi ad elevate densità di energia e capacità specifica. Recentemente, la classe di materiali ad alto contenuto di litio "Li-rich" sono emersi come possibili sostituti degli attuali materiali presenti nelle batterie litio-ione commerciali. Tali materiali, però, ad oggi non sono esenti da problemi legati alla bassa stabilità durante i cicli di carica/scarica prolungati con conseguente diminuzione della capacità specifica. A tale scopo, qui, viene presentato uno studio su una serie di materiali Li- e Mn- rich con struttura integrata lamellare-spinello.

I materiali con formula  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  con  $x = 0, 0.25, 0.5$  e  $0.75$  sono stati sintetizzati mediante metodo sol-gel a partire dagli acetati dei metalli corrispondenti. Successivamente, su tutti i materiali ottenuti, è stata eseguita un'analisi di diffrazione ai raggi X per verificare la presenza delle fasi oggetto di sintesi e un'analisi al microscopio elettronico a scansione per studiarne le proprietà morfologiche. Infine, l'effetto sulle proprietà elettrochimiche delle diverse fasi componenti i materiali è stato valutato mediante ciclazioni galvanostatiche. Dallo studio effettuato, è stato possibile individuare un materiale a struttura composita che presenta prestazioni in cella a litio superiori rispetto al materiale di riferimento  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  sia in termini di capacità specifica che di ciclabilità.

## 1 Introduzione

Negli ultimi anni, è divenuta essenziale l'esigenza di sviluppare sistemi di accumulo energetico che siano caratterizzati da elevata densità di energia e che soddisfino i criteri di compatibilità ambientale e di sicurezza. Le batterie a litio possono giocare un ruolo chiave in tale contesto ma, ad oggi, il loro uso è predominante perlopiù nel campo dei dispositivi elettronici portatili. Affinché l'applicabilità degli accumulatori al litio possa essere ampliata, ad esempio, per l'alimentazione di veicoli ibridi o elettrici e per l'accumulo stazionario di energia, sono richiesti miglioramenti in termini di prestazioni e di durata. In tal senso, se da un lato la ricerca sulla parte anodica ha portato allo sviluppo di materiali in grado di superare anche di un ordine di grandezza l'attuale anodo di grafite ( $\approx 300$  mAh/g), ciò non risulta vero per quanto riguarda la parte catodica [1].

Nello specifico, molte ricerche si sono concentrate sul design e ottimizzazione di nuovi materiali da utilizzare come elettrodi positivi, che fossero caratterizzati da maggiore densità di energia grazie alla possibilità di scambiare elevate capacità specifiche ( $> 200$  mAh/g) ad elevati potenziali ( $> 4V$  vs Li/Li<sup>+</sup>) [2].

Candidati promettenti per la nuova generazione di materiali catodici per batterie Li-ione, possono essere rappresentati dai cosiddetti "Li- e Mn- rich". Essi rappresentano una valida alternativa ai catodi attualmente usati nei dispositivi Li-ione, presentando numerosi vantaggi quali l'elevata capacità specifica (tipicamente  $> 250$  mAh/g), buona stabilità termica e basso costo [3]. Il notevole aumento della capacità scambiata, rispetto ai materiali catodici classici, è data da un'addizionale reazione redox che coinvolge l'ossigeno a potenziali elevati ( $> 4.5V$ ) [4]. Anche se promettenti però, allo stato attuale, tali materiali sono ancora lontani da una loro commercializzazione a causa di problemi quali la bassa conducibilità elettrica e la possibile degradazione strutturale che avviene durante le fasi di carica e scarica (e che è in genere collegata alla perdita di ossigeno).

Un'altra classe di materiali molto interessanti nel campo è rappresentato dai catodi di tipo spinello come LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> [5]. Lo spinello misto di manganese e nichel è in grado di dare capacità specifiche maggiori di 130 mAh/g. A potenziali di circa 4.7V, il processo elettrochimico coinvolge principalmente la redox della coppia Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup>, mentre il manganese risulta inattivo dal punto di vista elettrochimico. A 3V, invece, l'attività redox è data dalla coppia Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>. Tuttavia, anche per il LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> si manifesta una caduta di capacità dovuta sia alla decomposizione dell'elettrolita, che avviene ad elevato voltaggio, sia alla dissoluzione degli ioni Mn [5]. Quest'ultimo fenomeno è legato alla reazione di disproporzione che avviene in superficie ( $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$ ).

Allo scopo di progettare un materiale che possieda contemporaneamente elevate capacità specifiche come quelli di tipo lamellare ed elevata densità di energia come quelli di tipo spinello, Thackeray [6] ha studiato la possibilità di integrare il LiMO<sub>4</sub> (dove M può essere Ni o Mn) con il Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, in modo da ottenere un materiale composito con formula generale  $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_4$  [6]. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> è un materiale di tipo lamellare che può essere rappresentato come Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub> dove 1/3 degli ioni totali di manganese nello strato dei metalli di transizione viene sostituito dal litio. Tale materiale è inattivo elettrochimicamente a causa del manganese che si trova in stato di ossidazione 4<sup>+</sup>. Tuttavia, dopo attivazione mediante polarizzazione a potenziali maggiori di 4.7V, tale materiale può raggiungere una capacità specifica di circa 250 mAh/g. Questa attivazione è responsabile della de-litiazione e del rilascio di ossigeno che tuttavia causano notevoli cambiamenti nella struttura del materiale, con conseguente progressiva perdita della capacità [7].

Thackeray dimostrò che il catodo integrato di formula  $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_4$  è stabile in un range di potenziale tra 2-4.95V ed in grado di dare capacità specifiche di circa 250mAh/g; inoltre, manteneva il 92% della sua capacità dopo ottanta cicli profondi di carica e scarica [6].

Successivamente, Nayak [8] ha testato le proprietà elettrochimiche del materiale  $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_4$  variando le percentuali delle due fasi tra  $x=0$  e  $x= 0.77$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.6, e 0.77$ ), e comparandole con quelle della sola fase LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0$ ). Nei campioni da lui testati, la fase Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> non necessitava più di una attivazione, ma il materiale diventava elettrochimicamente attivo con il progredire della ciclazione già dopo una dozzina di cicli. La presenza di tale fase sembrava, inoltre, stabilizzare lo spinello a potenziale elevati e, nonostante anche questo materiale andasse incontro ad una modificazione strutturale e

mostrasse un graduale decremento della tensione di lavoro durante i primi dodici cicli, i profili di carica e scarica tendevano a stabilizzarsi durante cicli prolungati [8].

In questo rapporto tecnico, viene presentato uno studio su ossidi misti di metalli di transizione con alto contenuto di Li e Mn, a struttura lamellare-spinello del tipo  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_4$  [8]. L'attività si è focalizzata sulla sintesi e la caratterizzazione di quattro diversi materiali compositi contenenti diverse percentuali delle due fasi ( $x=0, 0.25, 0.5$  e  $0.75$ ). In particolare, ogni materiale sintetizzato è stato sottoposto ad analisi strutturale e morfologica, mediante diffrazione di raggi X (X-Ray Diffraction - XRD) e microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscope - SEM) accoppiata all'analisi elementare effettuata tramite misure di spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS). Infine, l'effetto della composizione sulle proprietà elettrochimiche è stato valutato mediante ciclazioni galvanostatiche condotte a diversi valori di corrente.

## 2 Materiali e Metodi

### 2.1 Sintesi dei materiali

La sintesi dei materiali oggetto dello studio è stata effettuata mediante metodo sol-gel. Come precursori sono stati utilizzati l'acetato di nichel tetraidrato  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l'acetato di manganese tetraidrato  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e l'acetato di litio biidrato  $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Mentre, come agente chelante è stato utilizzato l'acido citrico.

Gli acetati, aggiunti in quantità stechiometriche, sono stati sciolti in acqua distillata e lasciati sotto agitazione meccanica. Contemporaneamente, l'acido citrico, pesato in quantità tale da avere un rapporto molare tra metalli e acido citrico pari a 1:1.5, è stato sciolto nella minima quantità di acqua distillata. La soluzione acquosa di acido citrico così ottenuta è stata aggiunta goccia a goccia nella soluzione contenente gli acetati, controllando che il pH della soluzione si mantenesse all'incirca pari a 7 con l'aggiunta di ammoniaca. La miscela ottenuta è stata lasciata sotto agitazione, in bagno a olio a  $80^\circ\text{C}$ , fino alla formazione di un gel viscoso. Una volta ottenuto, il gel è stato sottoposto ad aging in stufa sottovuoto per 5 ore a  $120^\circ\text{C}$ . Il composto secco è stato macinato con mortaio e pestello, in modo da ottenere una polvere fine.

Infine, la polvere ottenuta è stata sottoposta a trattamento termico in forno a muffola, seguendo due step di riscaldamento:

1. pre-calcinazione: 3 ore a  $450^\circ\text{C}$  in aria, utilizzando una rampa di riscaldamento di  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
2. calcinazione: 12 ore a  $900^\circ\text{C}$  in aria, utilizzando la rampa di riscaldamento di  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

In Figura 1, sono stati schematizzati tutti i passaggi della sintesi sopra descritta.

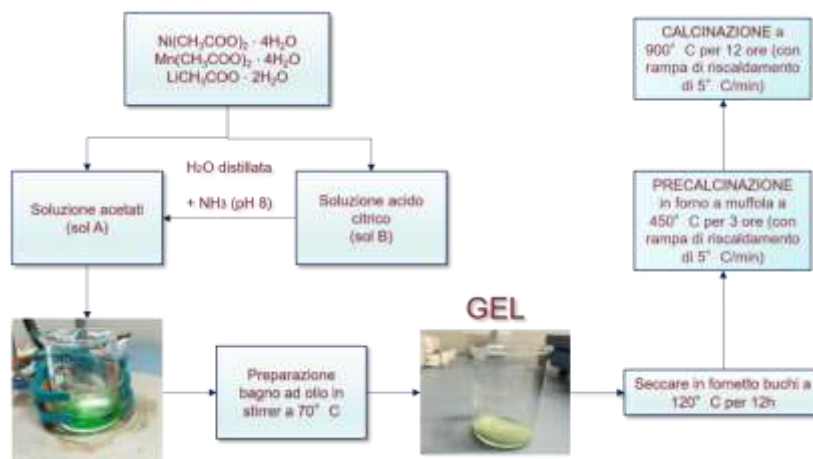


Figura 1. Schema della sintesi sol-gel eseguita per la preparazione dei materiali oggetto dello studio.

### 2.2 Tecniche sperimentali

#### 2.2.1 Caratterizzazione chimico-fisica

Le fasi e la struttura dei materiali sintetizzati è stata verificata mediante XRD. L'analisi è stata condotta utilizzando come strumento lo SmartLab Rigaku con sorgente  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA). I diffattogrammi sono stati raccolti operando in un range di  $2\theta$  di  $10-80^\circ$  con step  $0.01^\circ$  e con una velocità di scansione di  $0.45 \text{ min}^{-1}$ .

L'identificazione delle fasi è stata condotta mediante confronto tra i valori dei  $2\theta$  caratteristici delle fasi  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (PDF Card: 01-084-1634) e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (PDF Card: 01-080-2162) con i diffrattogrammi acquisiti per ciascun campione.

L'analisi al morfologico-composizionale SEM-EDS è stata effettuata su tutti i campioni al fine di ottenere informazioni riguardanti la morfologia superficiale degli stessi e la loro composizione elementare. Sono stati utilizzati, per la costruzione dell'immagine, gli elettroni secondari. Per l'analisi è stato adoperato come strumento il SEM-EDS VEGA3 TESCAN. Le immagini sono state acquisite per tutti i campioni a due diversi ingrandimenti: 2000x, 10000x.

### 2.2.2 Preparazione degli elettrodi ed assemblaggio delle celle a litio

I campioni ottenuti sono stati utilizzati per produrre elettrodi necessari alla caratterizzazione elettrochimica. A tale scopo, sono state preparate miscele elettrodiche miscelando i materiali con carbone SuperP (carbon black dotato di alta conducibilità elettronica) e con un copolimero di polivinilidene fluoruro ed esafluoropropilene (PVdF). Le miscele sono state ottenute con rapporti di materiale attivo: carbone Super P: PVdF pari a 8:1:1.

Con la miscela delle polveri è stato poi formato uno slurry mediante aggiunta di pochi microlitri di N-metil-2-pirrolidone anidro (NMP). Lo slurry così ottenuto è stato depositato su un foglio di alluminio mediante un doctor blade, utilizzando uno spessore di 200  $\mu\text{m}$ . Infine, la stesa preparata è stata fatta asciugare sotto vuoto a 50 °C in modo da permettere l'evaporazione del solvente. Dalla stesa elettrodica sono stati tagliati dei dischi di 10 mm di diametro che sono stati utilizzati come elettrodi di lavoro in celle elettrochimiche a due elettrodi.

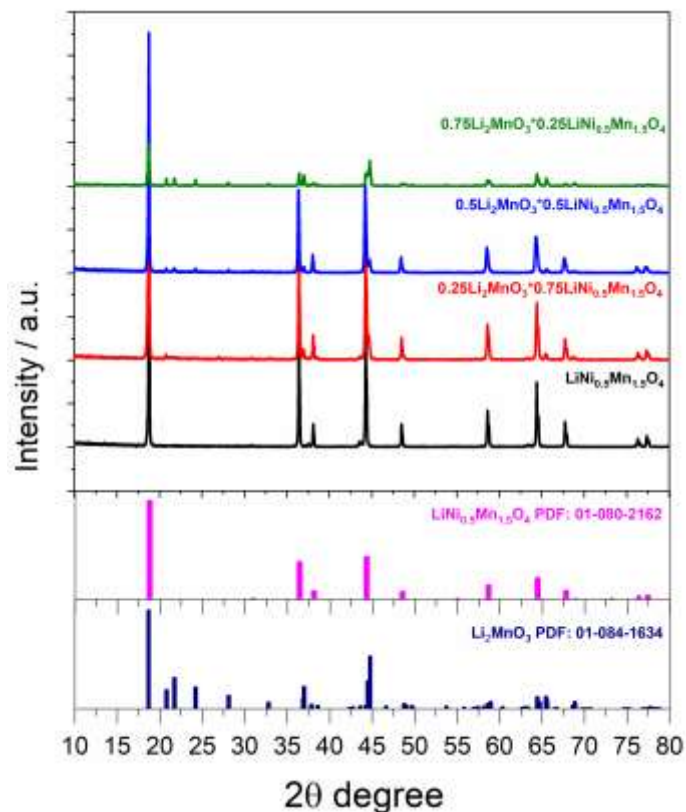
Le celle elettrochimiche sono state assemblate in una camera secca, nella quale il livello di umidità è mantenuto al di sotto dell'1%. Come celle elettrochimiche sono state usate coin cell 2016, assemblandole in modo da avere gli elettrodi catodici come elettrodo di lavoro e il litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di pseudo-riferimento. Come elettrolita è stato utilizzato l'LP30, una soluzione di esafluorofosfato di litio ( $\text{LiPF}_6$ ) in concentrazione 1 M disciolto in etilencarbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC) in rapporto 1:1.

Le celle così assemblate sono state sottoposte a ciclazioni galvanostatiche mediante l'utilizzo di un galvanostato multi canale Maccor 4000.

### 3 Risultati e discussione

#### 3.1 Studio delle proprietà chimico-fisiche dei materiali sintetizzati

##### 3.1.1 Analisi della struttura mediante diffrazione di Raggi X



**Figura 2. Confronto dei diffrattogrammi ottenuti del composto  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  in funzione della composizione. Le posizioni dei picchi delle fasi  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (PDF Card: 01-084-1634) e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (PDF Card: 01-080-2162) sono state inserite in basso alla Figura come riferimento.**

In Figura 2 vengono riportati i pattern di diffrazione ottenuti per tutti i campioni  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  dove  $x=0, 0.25, 0.5$  e  $0.75$ . L'identificazione delle fasi è stata fatta mediante confronto tra i valori dei  $2\theta$  caratteristici delle fasi  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (PDF Card: 01-084-1634) e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (PDF Card: 01-080-2162) con i diffrattogrammi ottenuti per ciascun campione.

Come evidente nella Figura, tutti i campioni sono cristallini. Il campione di riferimento  $x=0$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , come atteso, è costituito da sola fase spinello; il sistema cristallino è cubico e il gruppo spaziale  $\text{Fd-3m}$ .

Per quanto riguarda gli altri campioni, l'analisi XRD conferma la presenza della fase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  accanto alla fase  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Il  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  è stato indicizzato mediante la card PDF 01-084-1634 corrispondente a un sistema cristallino monoclino, con gruppo spaziale  $\text{C2/m}$ .

Dal confronto dei materiali  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  con  $x=0.25, 0.5$  e  $0.75$  è evidente che, aumentando la percentuale di fase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , diminuisce l'intensità relativa dei picchi propri della fase spinello e aumenta quella dei picchi della fase monoclino.

Se si osserva, ad esempio, il picco a  $2\theta=37^\circ$ , appartenente alla fase  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , risulta particolarmente intenso per il campione con  $x=0$  (in nero in Figura 2) e notevolmente ridotto in intensità nel campione (in verde in Figura 2). Il risultato è dunque conforme alla stechiometria dei vari campioni.

3.1.2 Analisi morfologica mediante microscopia elettronica a scansione

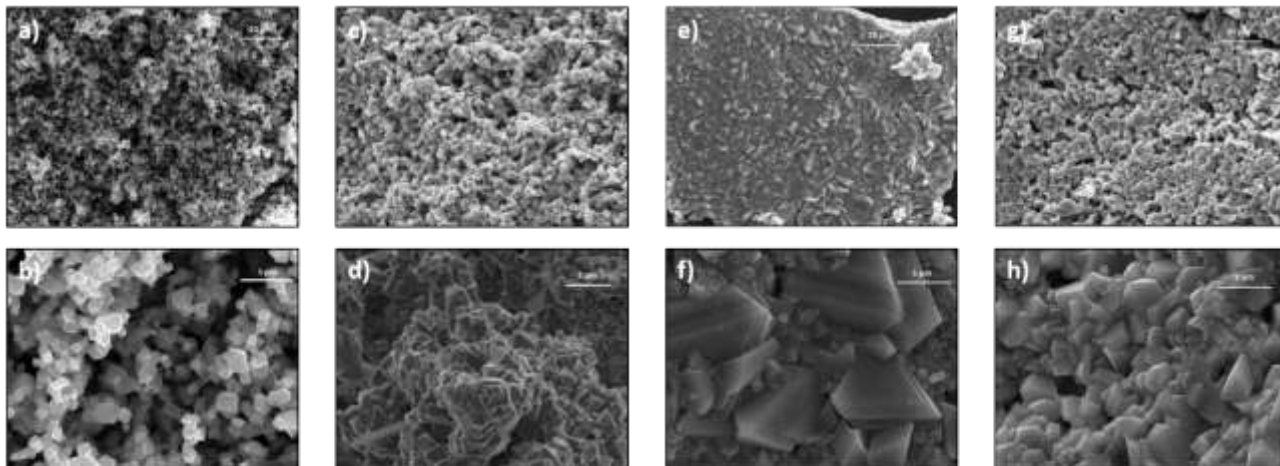


Figura 3. Immagini ottenute mediante microscopio elettronico a scansione dei campioni a-b)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; c-d)  $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; e-f)  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and g-h)  $0.75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.25\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  a 2000x e 10000x, rispettivamente.

L'analisi SEM è stata effettuata su tutti i campioni al fine di ottenere informazioni riguardanti la morfologia superficiale degli stessi e la loro composizione elementare. Sono stati utilizzati, per la costruzione dell'immagine, gli elettroni secondari.

Mentre, con l'indagine EDX è stata verificata la presenza degli elementi costituenti i materiali catodici (Mn, Ni, O) fatta eccezione per il Li ed è stata evidenziata la loro distribuzione nel campione.

Per il campione di riferimento, corrispondente alla formula chimica  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (ovvero sola fase spinello) è possibile notare dalla Figura 3a che le particelle appaiono principalmente di forma poliedrica, ma vi sono anche alcune particelle di forma quasi sferica; inoltre, le stesse, non sono uniformi dal punto di vista delle dimensioni. A più alti ingrandimenti (Figura 3b) si riconosce la presenza di particelle di grandezza sub micrometrica e di altre di diametro maggiore di un micrometro.

Con l'analisi EDX si è ottenuta la composizione elementare normalizzata a 100 del campione e la mappatura degli elementi, come riportato in Tabella 1. La mappatura è stata eseguita sull'immagine ottenuta con un ingrandimento a 2000x e ha permesso di osservare la distribuzione degli elementi: essa risulta omogenea, in quanto non si evidenziano zone a maggior concentrazione (Figura 4).

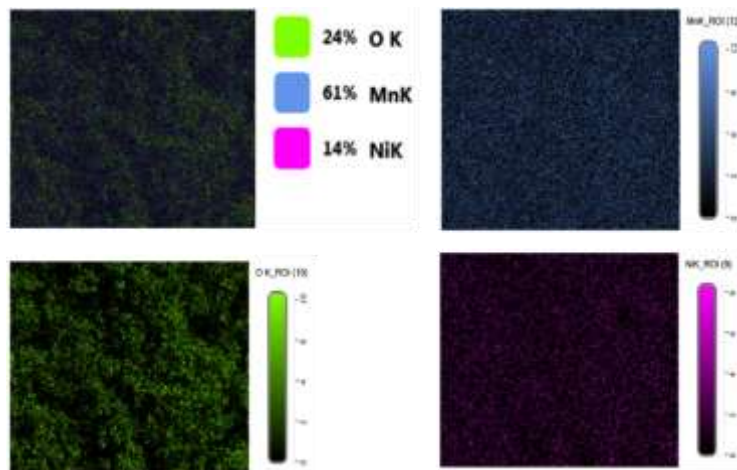
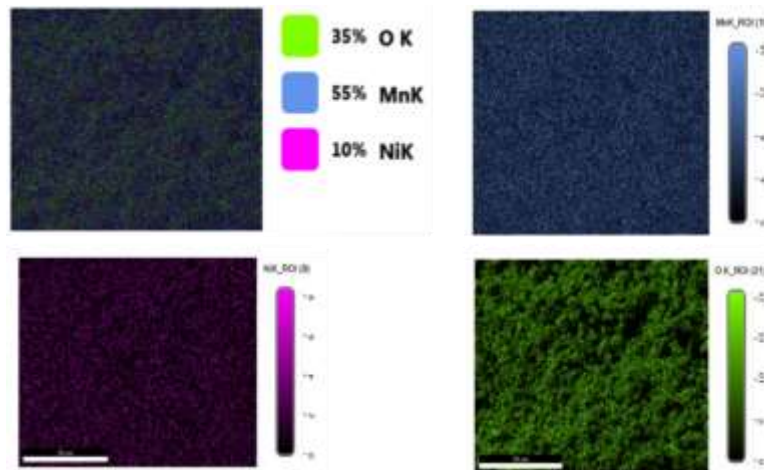


Figura 4. Mappe elementari ottenute mediante sonda EDX del campione  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

**Tabella 1. Risultato dell'analisi EDX per il campione  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .**

Elemento	% Peso	Errore %	% Peso teorico
<b>O</b>	30.4	9.3	36.4
<b>Mn</b>	52.3	2.0	46.9
<b>Ni</b>	17.4	3.2	16.7

Nel campione  $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ , le particelle mostrano tutte forma poliedrica (Figura 3c), dunque la morfologia è più omogenea rispetto a quella del materiale precedente. Inoltre, risultano più agglomerate (Figura 3c). Diversamente dallo spinello, i poliedri presentano dimensioni comprese in un intervallo che va da  $0.5 \mu\text{m}$  fino ad un massimo di  $1 \mu\text{m}$  (Figura 3d), per cui sono uniformi per dimensione. Sull'ingrandimento a 2000x è stata eseguita la mappatura e l'analisi EDS. Dalle mappe, emerge che gli elementi Mn, Ni e O sono distribuiti in modo regolare su tutta la superficie (Figura 5). Con l'EDS è stata effettuata l'analisi semi-quantitativa. In Tabella 2 vengono riportate le percentuali in peso ottenute e le teoriche di ciascun elemento presente nel campione; per questo campione risultano simili, per cui i dati sperimentali corrispondono.



**Figura 5. Mappe elementari ottenute mediante sonda EDX del campione  $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .**

**Tabella 2. Risultato dell'analisi EDX per il campione  $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .**

elemento	% Peso	Errore %	% Peso teorico
<b>O</b>	<b>39.6</b>	<b>8.9</b>	<b>38.1</b>
<b>Mn</b>	<b>47.7</b>	<b>1.8</b>	<b>47.9</b>
<b>Ni</b>	<b>12.7</b>	<b>3.1</b>	<b>14</b>

Nel campione  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ , le particelle sono tutte poliedriche ed eterogenee per dimensione (Figura 3e-f). Anche in questo campione, le particelle risultano agglomerate (Figura 3e). La superficie è più compatta rispetto a quella dei campioni precedenti, come si evince dall'immagine ad ingrandimento 2000x (Figura 3e). Inoltre, osservando la Figura 3f (ingrandimento 10000x), risulta evidente la presenza, accanto a poliedri di grandi dimensioni (diametro maggiore di  $5 \mu\text{m}$ ), di altri notevolmente più piccoli (diametro di circa un  $1 \mu\text{m}$ ).

Dalle mappe elementari emerge, come per gli altri campioni, una distribuzione omogenea degli elementi O, Mn, Ni (Figura 6). I risultati relativi all'analisi EDS vengono riportati in Tabella 3.

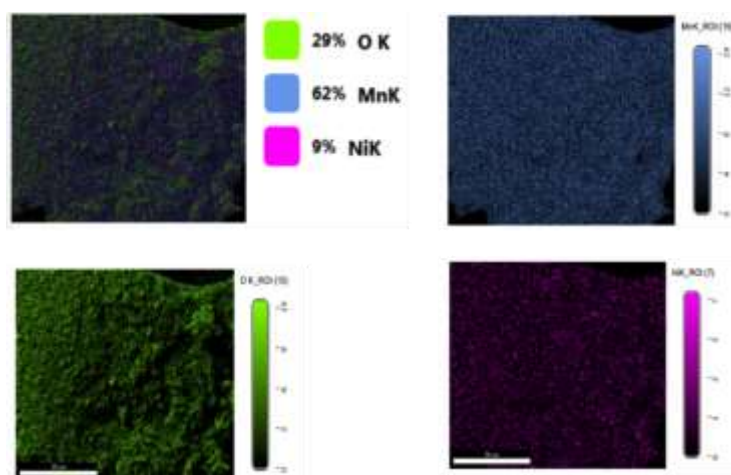


Figura 6. Mappe elementari ottenute mediante sonda EDX del campione  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

Tabella 3. Risultato dell'analisi EDX per il campione  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

Elemento	% Peso	Errore %	% Peso teorico
O	34.4	9.0	40.2
Mn	55.2	1.8	49.3
Ni	10.5	3.4	10.5

Nel campione  $0.75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.25\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  le particelle hanno tutte morfologia poliedrica ma si presentano diverse per dimensione. Accanto a poliedri di dimensione di  $1\ \mu\text{m}$  ve ne sono infatti altri di dimensione maggiore di  $5\ \mu\text{m}$  (Figura 3f-g). In generale, confrontando le immagini al SEM di tale campione con quelle relative ai precedenti, le dimensioni delle particelle risultano maggiori (Figura 3g). D'altra parte, le particelle sembrano meno agglomerate rispetto ai campioni con  $x=0.25$  e  $0.5$  (Figura 3c e 3e).

Anche per il campione  $0.75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.25\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  è stata eseguita l'analisi elementare e la mappatura (Figura 7). I risultati sono raccolti in Tabella 4.

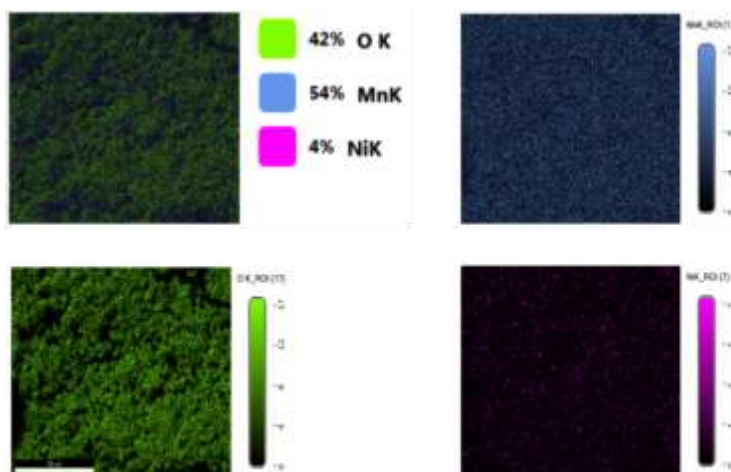


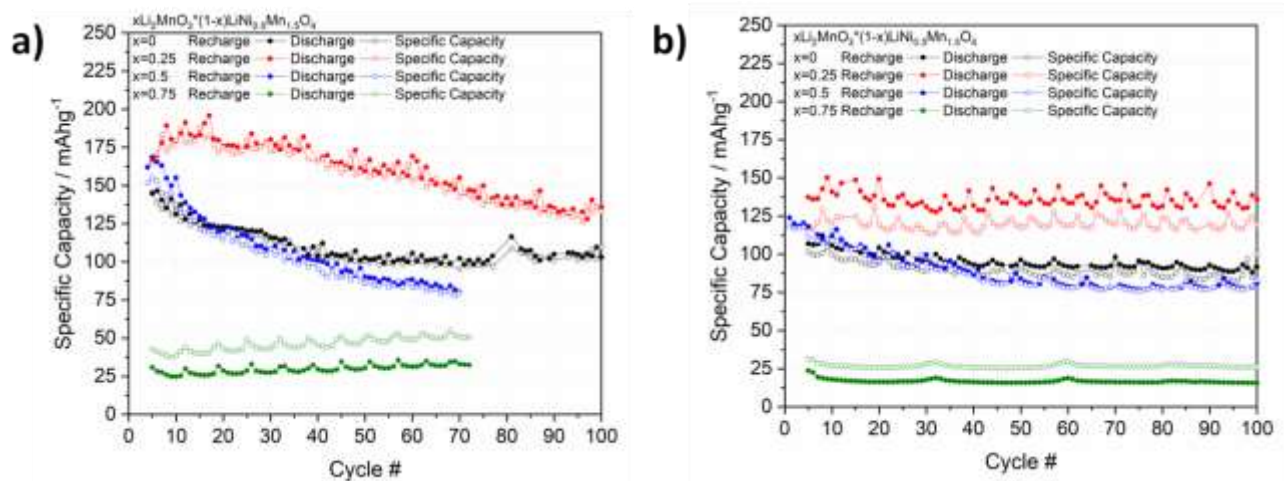
Figura 7. Mappe elementari ottenute mediante sonda EDX del campione  $0.75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.25\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

Tabella 4. Risultato dell'analisi EDX per il campione  $0.75\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.25\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

Elemento	% Peso	Errore %	% Peso teorico
O	46.3	8.7	42.9
Mn	48.4	1.8	51
Ni	5.3	3.9	6.1

## 3.2 Valutazione delle proprietà elettrochimiche in cella a litio

### 3.2.1 Ciclazioni Galvanostatiche



**Figura 8. Capacità specifica in funzione del numero ciclo ottenuti dalle ciclazioni galvanostatiche dei campioni sintetizzati in cella a litio, utilizzando come range di potenziale 4.8-2V e una densità di corrente di a) 20 mA/g (C/5) e b) 50 mA/g (C/2).**

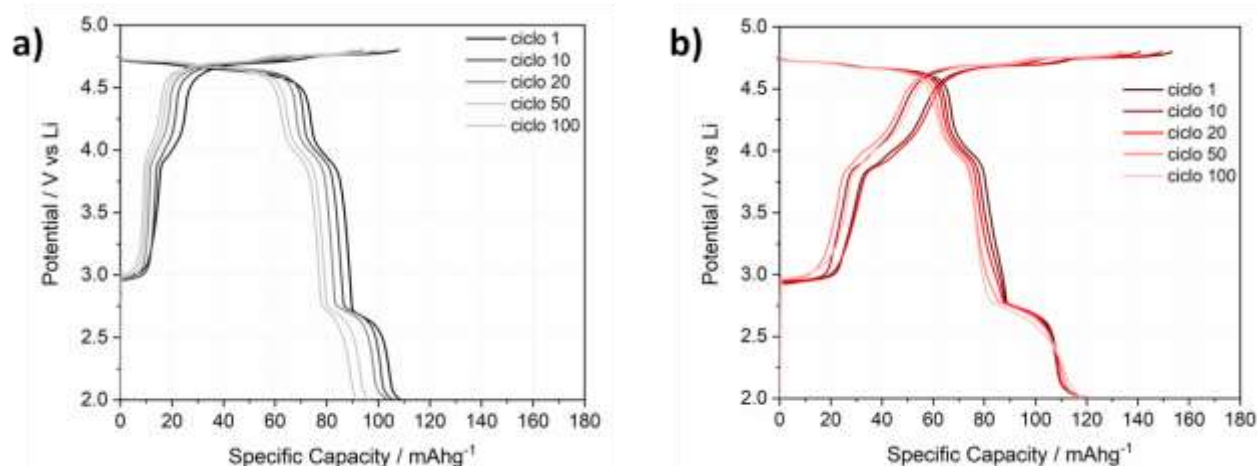
La Figura 8 mostra il confronto delle ciclazioni galvanostatiche per tutti i campioni, ottenute testando le celle a litio in una finestra di potenziale compresa tra 4.8-2V e utilizzando due diversi valori di densità di corrente. In Figura 8a vengono mostrati i risultati ottenuti in seguito a cicli di carica/scarica utilizzando una densità di corrente di 20 mA/g (corrispondente a C/5). In nero, è indicato il campione di riferimento  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Come si può notare dal grafico, tale campione mostra un'iniziale capacità specifica di circa 150 mAh/g che decresce con il susseguirsi dei cicli fino a raggiungere un valore stabile di circa 100 mAh/g dopo 40 cicli. L'aggiunta di un 25% di  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  porta a un netto miglioramento delle prestazioni elettrochimiche sia in termini di capacità specifica scambiata che di ritenzione di capacità. Infatti, come si può notare dalle curve in rosso in Figura 8a è in grado di dare una capacità specifica superiore ai 175 mAh/g nei primi cicli, mantenendo dopo 40 cicli ancora 170 mAh/g. A differenza del campione di riferimento, però, tale valore di capacità non si stabilizza nel tempo, ma decresce costantemente.

L'aumento ulteriore del contenuto di fase lamellare, come nel caso dei campioni con il 50% e il 75%, non porta a miglioramenti nelle prestazioni delle celle a litio. Infatti, se nel caso del campione con il contenuto del 50%, la capacità scambiata (curve blu in Figura 8a) ha valori paragonabili a quelli del materiale di riferimento, nel campione al 75% la capacità scambiata è notevolmente ridotta, essendo inferiore ai 50 mAh/g (in verde in Figura 8a).

Aumentando, invece, la densità di corrente da 20 mA/g (C/5) a 50 mA/g (C/2), come mostrato in Figura 8b, si nota subito che gli andamenti dei 4 campioni rimangono gli stessi, mentre i valori di capacità specifica cambiano leggermente, mostrando per tutti i campioni dei valori più bassi. Nonostante la diminuzione della capacità specifica scambiata, tale valore risulta più stabile nel corso della ciclazione. Considerando i diversi campioni, anche in questo caso, il campione contenente il 25% di fase lamellare (in rosso in Figura 8b) mostra le migliori prestazioni. Invece, il campione con il 50% ha prestazioni paragonabili a quello di riferimento (in blu in Figura 8b). Infine, come aspettato, il campione al 75% mostra dei valori molto bassi di capacità specifica, di circa 30 mAh/g (in verde in Figura 8b).

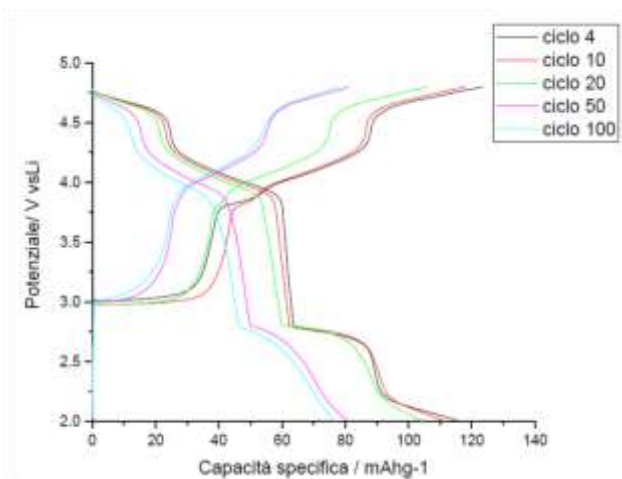
In conclusione, il campione  $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ha mostrato le migliori prestazioni in cella a entrambi i regimi di corrente utilizzati negli esperimenti.

Per comprendere meglio i processi elettrochimici che hanno portato a tale incremento nei valori di capacità, sono stati analizzati i profili di potenziale del campione  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  e quello del campione con il 25% di  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , come riportati in Figura 9.



**Figura 9. Profili di potenziale dei cicli selezionati ottenuti dalle ciclazioni galvanostatiche nella finestra di potenziale tra 4.8-2V, utilizzando una densità di corrente di 50 mA/g (C/2) per i campioni a)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  e b)  $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .**

Il profilo di potenziale del campione con la sola fase spinello, mostrato in Figura 9a, segue il tipico andamento di questi tipi di materiale. Durante la carica si vede un repentino incremento del potenziale fino a un potenziale sotto i 4V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , dove è presente un piccolo plateau corrispondente al processo redox della coppia  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . A potenziali maggiori di 4.5V, interviene un ulteriore processo associato alla redox del  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  visibile come un doppio plateau. Alla fine del primo processo di carica, circa 120 mAh/g sono stati scambiati. Durante la scarica, è possibile notare gli stessi plateau sopra 4.5V e intorno a 4V, come nella carica e un ulteriore processo intorno ai 2.7V associato anch'esso a un ulteriore riduzione del manganese. Con l'aggiunta del 25% di  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , è possibile notare delle differenze nel profilo di potenziale (Figura 9b). In carica, il plateau sotto i 4 V risulta più pronunciato rispetto a quello dello spinello e, soprattutto, il doppio plateau sopra 4.5V risulta notevolmente allungato specialmente quello a più alto voltaggio, portando così alla fine della prima carica ad un aumento anche della capacità specifica, che risulta di circa 160 mAh/g. Con l'aggiunta di  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , il processo a 4.8V può essere attribuito alla contemporanea ossidazione del  $\text{Ni}^{3+}$  che si ossida a  $\text{Ni}^{4+}$  ed alla perdita di ossigeno con la concomitante estrazione degli ioni litio dalla struttura  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [6].



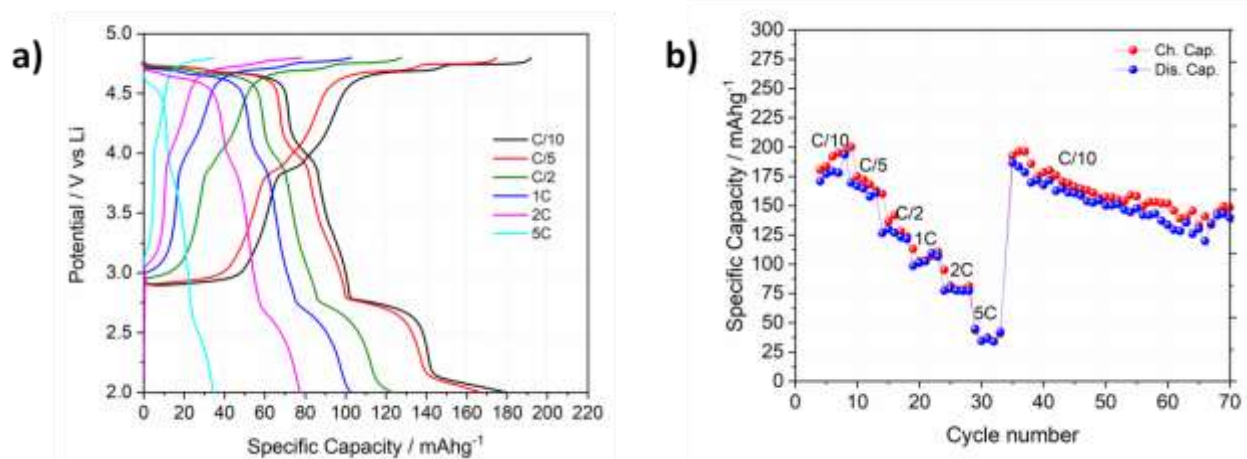
**Figura 10. Profili di potenziale dei cicli selezionati ottenuti dalle ciclazioni galvanostatiche nella finestra di potenziale tra 4.8-2V, utilizzando una densità di corrente di 50 mA/g (C/2) per il campione  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .**

Infine, in Figura 10 viene riportato il profilo di potenziale del campione con il 50 % di fase lamellare. Si nota subito che, a differenza del campione con il 25% che mantiene un profilo simile a quello della fase spinello, l'ulteriore aggiunta di fase lamellare modifica profondamente il profilo di potenziale del campione. Il

piccolo plateau sotto i 4V, associato alla coppia redox  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , è visibile solo nei primi cicli. Poco sopra i 4V, invece, si nota una pendenza che non era presente nei campioni precedenti; fino ad arrivare ad un'altra pendenza sopra i 4.5V che prende il posto del doppio plateau della coppia  $Ni^{2+}/Ni^{4+}$ . In quest'ultimo campione, si nota come il profilo della fase lamellare prende il posto di quello dello spinello. I diversi processi a carico della due coppie redox del manganese e del nichel non sono più chiaramente distinguibili e avvengono contemporaneamente, apparendo sulla curva come delle pendenze e non più come plateau distinti. A differenza di quanto riportato in letteratura [8], non si nota un'attivazione del materiale con il susseguirsi dei cicli e, di conseguenza, la capacità tende a diminuire durante la ciclazione prolungata.

### 3.2.2 Rate capability

Dalle prove effettuate, il campione con l'aggiunta del 25 % di fase lamellare,  $0.25Li_2MnO_3 \cdot 0.75LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ , ha mostrato le migliori prestazioni in cella. Su questo campione sono state, per questo, effettuate ulteriori misure in modo da valutarne quanta capacità specifica è in grado di erogare a correnti crescenti, la cosiddetta rate capability. In Figura 11 sono riportati i profili di potenziale e il grafico della capacità specifica in funzione del numero di cicli, aumentando la corrente da C/10 (10 mA/g) a 5C (500mA/g).



**Figura 11. a) profili di potenziale e b) capacità specifica in funzione del numero dei cicli ottenuti ciclando il materiale  $0.25Li_2MnO_3 \cdot 0.75LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  tra 4.8-2V in cella a litio, aumentando il valore della corrente da C/10 a 5C, con corrente specifica 1C pari a 100mA/g.**

Come atteso, con l'aumentare della corrente, i valori di capacità specifica diminuiscono. Come si può notare dalla Figura 11a, anche se i plateau di tutti i processi si accorciano, sono però ancora riconoscibili. Passando alla Figura 11b, la capacità specifica a C/10, invece, è di circa 180 mAh/g, dopodiché diminuisce progressivamente all'aumentare dei regimi di corrente nel corso dei cicli successivi. Con una densità di corrente di 200 mA/g (2C), il materiale è ancora in grado di scambiare circa 80 mAh/g per ridursi della metà quando si passa ai 500 mA/g (5C). Al termine dei cicli a 5C la cella è stata fatta ciclare nuovamente a C/10. Il materiale riacquista dapprima il valore di capacità mostrato inizialmente, tuttavia questo valore non si mantiene stabile ma tende a diminuire durante la ciclazione. Questo comportamento indica che la ciclazione ad un alto rate destabilizza la struttura la quale, pertanto, non è in grado di mantenere inalterata la capacità nei cicli a basso rate di scarica. La capacità specifica nella fase di carica è leggermente maggiore di quella in fase di scarica, motivo per cui l'efficienza Coulombica è inferiore al 100%.

## 4 Conclusioni

Le batterie a ioni litio occupano una posizione privilegiata tra gli accumulatori elettrochimici, grazie all'elevata densità d'energia e capacità specifica che sono in grado di raggiungere. I sistemi attualmente commercializzati sono costituiti, nella maggior parte dei casi, da un anodo a base di grafite e un catodo di materiale variabile che deve possedere alcuni requisiti quali basso costo e ridotto impatto ambientale. La presente ricerca, dunque, si è inserita in questa prospettiva di analisi e ha presentato uno studio su un materiale catodico a struttura lamellare-spinello, rappresentato dalla formula chimica generale  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Tale materiale è considerato promettente in quanto è in grado di raggiungere elevate capacità specifiche e, diversamente da altri materiali oggi in commercio, non presenta nella sua struttura metalli costosi o altamente tossici, motivo per cui il suo impatto ambientale e il suo costo risultano bassi [3, 4, 6, 8].

Il metodo sol-gel seguito da un trattamento termico è stato utilizzato per la sintesi dei materiali sotto studio; la stechiometria è stata variata ponendo  $x=0$ ,  $x=0.25$ ,  $x=0.5$  e infine  $x=0.75$ . Su tutti i materiali preparati sono state svolte delle caratterizzazioni strutturali e morfologiche per verificarne la fase e la composizione e, infine, ne sono state valutate le prestazioni elettrochimiche in cella a litio.

Mediante analisi XRD si è confermata la presenza delle fasi oggetto di sintesi. In tutti i campioni, eccetto che per quello di riferimento ( $x=0$ ), sono presenti entrambe le fasi ed è risultato evidente che, aumentando il contenuto di fase monoclino, decrescono le intensità dei picchi della fase spinello.

Tramite analisi al SEM-EDS, sono state ottenute le immagini della morfologia superficiale dei diversi campioni che appare caratterizzata da poliedri di dimensione variabile. Il campione con  $x=0.25$  è stato il solo a mostrare un'omogeneità sia per quanto riguarda le dimensioni (comprese tra 0.5-1  $\mu\text{m}$ ) sia per la forma.

Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate mediante l'ausilio di un galvanostato multicanale. È stata stimata la stabilità del materiale attivo nell'intervallo di potenziale impostato (2-4.8V) e la reversibilità della reazione. Si sono operate tre diverse procedure, a diversi valori di densità di corrente.

Le celle sottoposte a un C-rate di C/2 (50 mA/g) hanno mostrato una maggiore stabilità dei valori di capacità specifica durante la ciclazione. Ad eccezione del campione con  $x=0.5$ , che ha presentato un leggero decremento della capacità specifica iniziale (da 125  $\text{mAhg}^{-1}$  a 80  $\text{mAhg}^{-1}$ ), nei campioni con  $x=0$ , 0.25 e 0.75, le curve relative alla carica e alla scarica si sono mostrate stabili per tutti e 100 i cicli. Il campione con  $x=0$ , costituito cioè da sola fase spinello, presenta un valore medio di capacità specifica (110  $\text{mAhg}^{-1}$ ) al di sotto del valore teorico (148  $\text{mAhg}^{-1}$ ); il campione con  $x=0.25$  ha raggiunto valori di capacità specifica più elevati (140  $\text{mAhg}^{-1}$ ). L'aumento ulteriore della quantità di lamellare però porta a una diminuzione nei valori di capacità specifica: infatti, nel campione con  $x=0.5$  si riduce a 80  $\text{mAhg}^{-1}$ , fino ad essere vicino allo zero per il campione con  $x=0.75$ .

Operando a un C-rate di C/5, a densità di corrente minore, tutti i materiali presentano una maggiore diminuzione della capacità in funzione dei cicli rispetto alle celle testate a C/2. I valori di capacità iniziali, tuttavia, sono più alti e l'efficienza Coulombica maggiore. Anche per questa procedura il campione con  $x=0.25$  si qualifica come migliore in termini di capacità specifica raggiunta (160  $\text{mAhg}^{-1}$ ). Durante questa procedura l'efficienza Coulombica tende ad essere unitaria in quanto non si sono manifestate differenze tra i valori di carica e di scarica.

Infine, i campioni con  $x=0$ , 0.25 e 0.5 (i quali avevano mostrato una rilevante attività elettrochimica) sono stati testati in cella a litio mediante una procedura a diversi regimi di corrente (rate - capability). Tutti i campioni, conclusi i cicli a 5C, hanno riacquisito i valori di capacità specifica iniziali mostrati durante la procedura a C/10 mostrando però una perdita di capacità nei cicli successivi.

In conclusione, lo studio effettuato ha dimostrato che l'aggiunta di un 25% di fase lamellare alla fase spinello può portare a miglioramenti nelle prestazioni elettrochimiche del  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  sia in termini di

capacità specifica che di stabilità. L'aumento ulteriore, invece, porta a una riduzione della capacità specifica fino al 75% della fase monoclinico risultandone in un materiale pressoché inattivo.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 359–367, 15-Nov-2001.
- [2] W. Li, B. Song, and A. Manthiram, "High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 10, Royal Society of Chemistry, pp. 3006–3059, 21-May-2017.
- [3] P. Rozier and J. M. Tarascon, "Review-Li-rich layered oxide cathodes for next-generation Li-ion batteries: Chances and challenges," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. A2490–A2499, 2015.
- [4] J. Wang, X. He, E. Paillard, N. Laszczynski, J. Li, and S. Passerini, "Lithium- and Manganese-Rich Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 21, p. 1600906, Nov. 2016.
- [5] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, and Y. Fujita, "Preparation and electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  (Me: Ni, Fe, and  $x = 0.5, 1$ ) cathode materials for secondary lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 68, no. 2, pp. 604–608, Oct. 1997.
- [6] S. H. Park, S. H. Kang, C. S. Johnson, K. Amine, and M. M. Thackeray, "Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 262–268, Feb. 2007.
- [7] A. D. Robertson and P. G. Bruce, "Mechanism of electrochemical activity in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 1984–1992, May 2003.
- [8] P. K. Nayak *et al.*, "High-Capacity Layered-Spinel Cathodes for Li-Ion Batteries," *ChemSusChem*, vol. 9, no. 17, pp. 2404–2413, Sep. 2016.