



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_8$ quale catodo per batterie al sodio e studio dell'interazione con elettroliti a base di liquidi ionici

Francesco Bozza

Report RdS/PTR2021/238

CARATTERIZZAZIONE DI $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_\delta$ QUALE CATODO PER BATTERIE AL SODIO E STUDIO DELL'INTERAZIONE CON ELETTROLITI A BASE DI LIQUIDI IONICI

Francesco Bozza

ENEA, TERIN-PCU-ABI

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

Work package: WP1 Accumulo Elettrochimico

Linea di attività 1-29: *Sintesi di materiali attivi come catodi in batterie sodio-ione 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work Package: Dr. Pier Paolo Prosinì

Indice

SOMMARIO.....	3
1. INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 PROCEDURA SPERIMENTALE	5
2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	5
a) 2.2.1Ciclazioni galvanostatiche per $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ a diversi intervalli di voltaggio	5
b) 2.2.2Batterie al sodio con elettroliti a base di liquidi ionici.....	10
3 CONCLUSIONI	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13

Sommario

In questo rapporto tecnico è riportata la caratterizzazione di catodi per batterie sodio-ione a base di Mn, Ni, Li analizzandone il comportamento elettrochimico tramite ciclazioni galvanostatiche a diversi intervalli di voltaggio. Gli stessi catodi inoltre sono stati caratterizzati in combinazione con elettroliti a base di liquidi ionici. I catodi rivelano una sostanziale stabilità strutturale in tutti gli intervalli di voltaggio analizzati. Vengono tuttavia evidenziate criticità nella fabbricazione della batteria dovute alla presenza di sodio metallico che durante le ciclazioni favorisce la formazione e crescita di dendriti che compromettono la funzionalità della batteria e nella bassa permeabilità dei liquidi ionici nel catodo con conseguente riduzione della capacità specifica misurata.

1. Introduzione

I catodi a base di Ni e Mn di struttura P2 hanno la capacità' di operare in una ampia finestra di voltaggio per effetto della reazione redox $Ni^{2+}/Ni^{3+}/Ni^{4+}$ e per la concomitante presenza Mn^{4+} inattivo che garantisce stabilità strutturale.

Tuttavia, una transizione irreversibile di fase P2-O2 è possibile intorno ai 4.2V, che induce un cambio di volume e crollo di capacità [1]. Il drogaggio con Li permette di evitare tale transizione di fase con una conseguente stabilità ad un voltaggio di 4.4V [2].

Prove di voltammetria ciclica in una finestra di voltaggio compresa tra 1.5 e 4.5 V verranno pertanto effettuate sul materiale catodico di formula $Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2$ precedentemente sintetizzato [1] allo scopo verificarne la stabilità di fase e la stabilità ciclica.

Diverse finestre di voltaggio saranno considerate: 2.1-4.1V, 2.1V-4.3V, 2.1V-4.5V, 1.5-4.5V. Il comportamento elettrochimico sarà discusso in relazione alla stabilità strutturale.

Lo stesso catodo di formula $Na_{0.84}Li_{0.1}Ni_{0.27}Mn_{0.63}O_2$ sarà utilizzato per testare in una batteria al sodio elettroliti basati su liquidi ionici. Sarà effettuato uno studio preliminare con due differenti liquidi ionici, ionici etil-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)immide (EMIFSI) ed etil-metil-imidazolio bis(fluorosulfonyl)immide (EMITFSI). Le ciclazioni galvanostatiche daranno indicazioni sull'approccio da seguire per la costruzione di batterie al sodio con elettroliti a base di liquidi ionici.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Procedura sperimentale

La procedura per la sintesi delle polveri di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$, per la preparazione dei catodi a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ e per l'assemblaggio delle batterie è descritta in dettaglio in un precedente rapporto tecnico [3].

I liquidi ionici etil-metil-imidazolio bis(trifluorometilsulfonil)immide (EMIFSI) ed etil-metil-imidazolio bis(fluorosulfonil)immide (EMITFSI) sono stati sintetizzati e purificati attraverso una procedura descritta in dettaglio in un precedente rapporto tecnico [4]. Il contenuto di tenore di umidità e bromuro dei liquidi ionici, verificato mediante titolazione coulometrica Karl-Fisher e fluorescenza a raggi X, è pari a 2 e 5 ppm rispettivamente. Il livello complessivo di purezza, determinato mediante spettrofotometria UV-Vis, è superiore a 99.5 %. I valori di conducibilità ionica sono pari, rispettivamente, a $(6.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ (EMIFSI) e $(3.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ (EMITFSI) a 10 °C [5] mentre la stabilità elettrochimica anodica è pari a circa 4.5 V rispetto la coppia redox $\text{Na}^+/\text{Na}^\circ$ [6]. L'elettrolita è stato ottenuto sciogliendo NaClO_4 1M nei liquidi ionici.

L'assemblaggio della batteria con elettrolita a base di liquidi ionici è stato effettuato dosando l'elettrolita su di un catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ e preparato secondo la procedura riportata in [3]. L'elettrolita a contatto con il catodo è stato poi tenuto sottovuoto ad una temperatura di 120°C per un ora, per facilitare la permeazione dell'elettrolita nel catodo. La procedura di assemblaggio del separatore e dell'anodo è simile a quella riportata in [3].

Cicli galvanostatici sono stati effettuati mediante un Maccor 4000, nell'intervallo 1.5 V– 4.5 V ad un rate di C/10. La capacità teorica per il materiale risulta pari a C=142 mAh/g

2.2 Risultati e Discussione

2.2.1 Ciclazioni galvanostatiche per $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ a diversi intervalli di voltaggio

Nelle figure 1-10 sono riportate le ciclazioni galvanostatiche con rispettive capacità specifiche per $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ negli intervalli di voltaggio: 2.1-4.1V, 2.1V-4.3V, 2.1V-4.5V, 1.5-4.5V.

In tutte le ciclazioni effettuate negli intervalli di voltaggio dai 2.1V in su (figure 1,3,5) si osserva un andamento lineare dei profili, indice che i processi coinvolti sono riferibili esclusivamente alla intercalazione e deintercalazione del sodio nella struttura catodica. Questo risultato conferma la stabilità strutturale del materiale catodico a voltaggi fino a 4.5 V dovuta alla presenza del Li e del Mn^{4+} .

A voltaggi inferiori ai 2.1V (figure 8, 10) si osserva una variazione nell'andamento lineare del profilo. Diffrazione ai raggi X potranno evidenziare se tale comportamento è dovuto ad una distorsione della struttura cristallografica del materiale.

Nelle figure 2, 4, 6, 8, 10 ed in tabella 1 sono riportate le capacità misurate per le voltammetrie a diversi intervalli di voltaggio.

I valori più alti di capacità riscontrato sono negli intervalli 1.5V-4.5V e 2.1V-4.5V con 135 mAh/g e 129 mAh/g rispettivamente, in linea con quelli riportati in letteratura [7]. I valori di capacità indicano che scendere a voltaggi inferiori a 2.1 V non comporta un sostanziale incremento delle prestazioni del materiale.

Le voltammetrie riportate sono state interrotte a numero di cicli relativamente bassi. Il motivo risiede nella crescita di strutture dendritiche sulla superficie dell'anodo durante le ciclazioni. Tali strutture una volta attraversato il separatore vengono a contatto con il catodo causando corto circuiti. La crescita di strutture dendritiche è un fenomeno che si innesca sulla superficie del sodio metallico che pertanto si può evitare usando anodi a base di hard carbon.

Un altro fenomeno osservabile dalle voltammetrie è una tendenza dei valori della capacità specifica ad aumentare con il numero dei cicli. Ciò è probabilmente dovuto alla lenta diffusione dell'elettrolita tra i pori del catodo. Durante i primi cicli l'elettrolita non ha bagnato totalmente il catodo, avviene lentamente durante la ciclazione con conseguente aumento della quantità di materiale catodico coinvolto nei processi elettrochimici e di capacità specifica misurata.

In futuro si potrebbe modificare la procedura di preparazione del catodo, ovvero preparando il catodo con la tecnica del casting usando PVDF come binder.

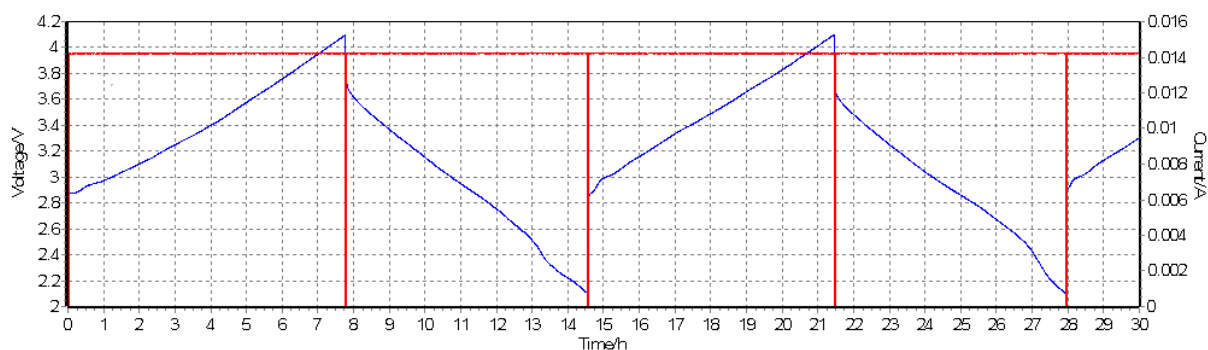


Fig. 1 ciclazioni galvanostatiche per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ in un intervallo di voltaggio tra 2.1V-4.1V

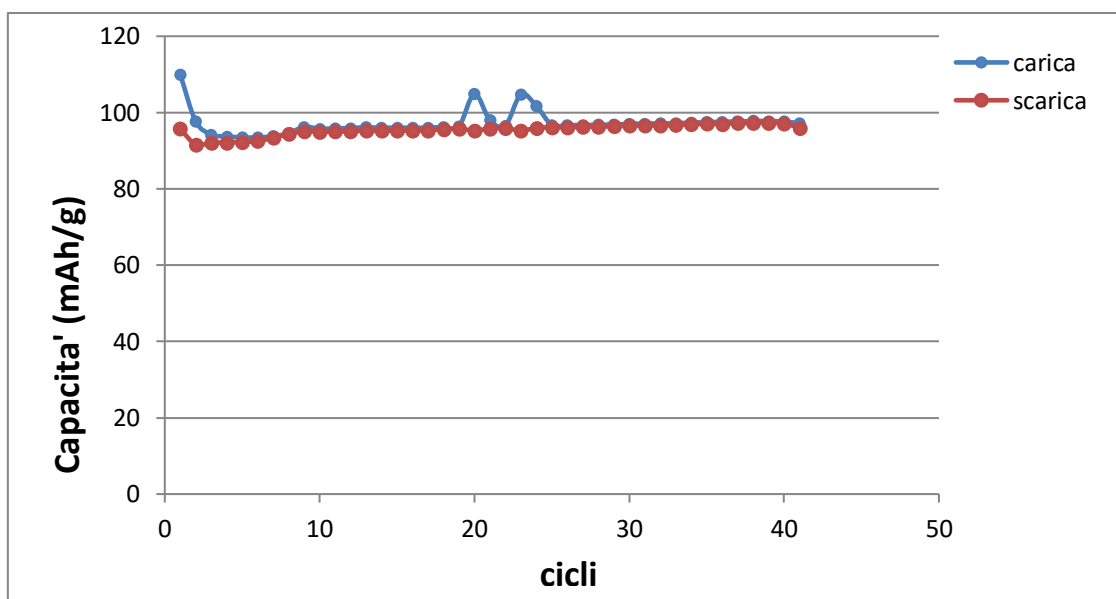


Fig. 2: Capacità specifica per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ testato nell'intervallo di voltaggio tra 2.1V-4.1V

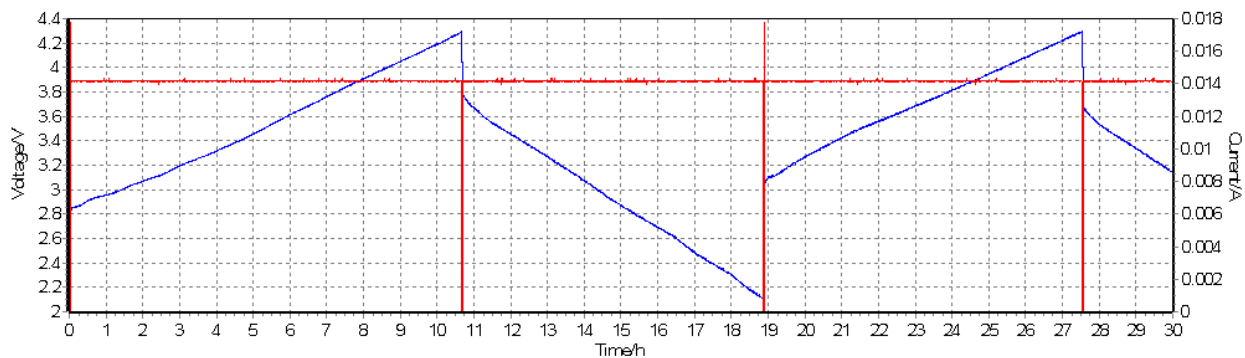


Fig. 3 ciclagioni galvanostatiche per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ in un intervallo di voltaggio tra 2.1V-4.3V

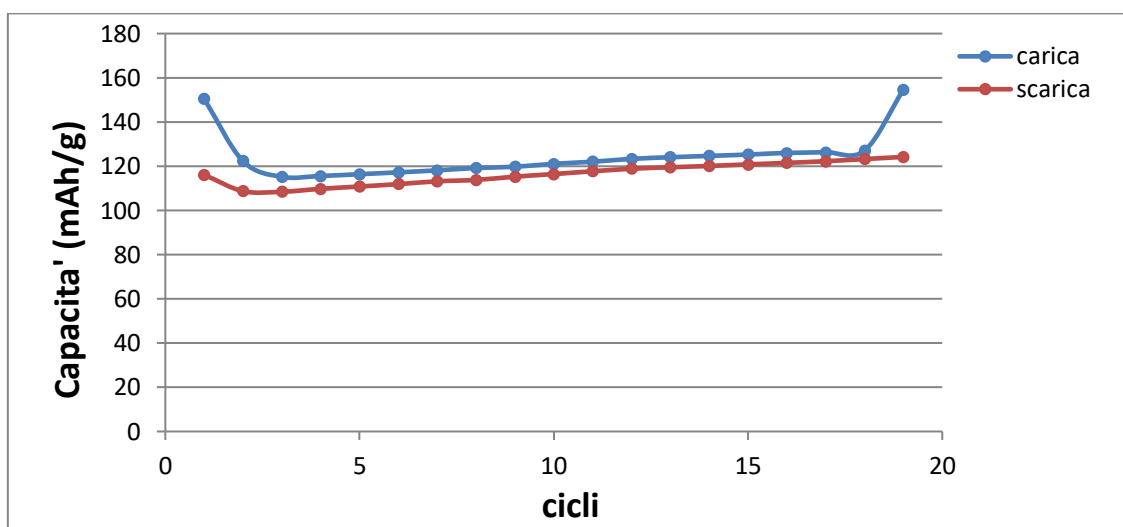


Fig. 4: Capacità specifica per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ testato nell'intervallo di voltaggio tra 2.1V-4.3V

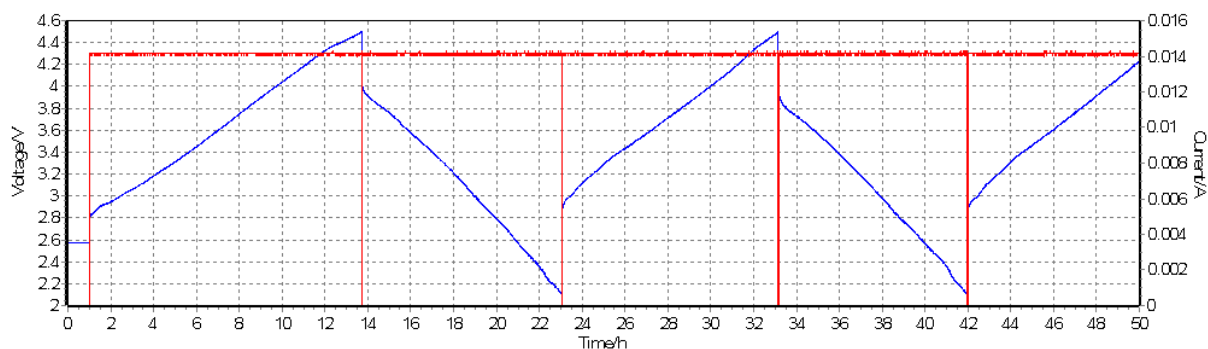


Fig. 5 ciclagioni galvanostatiche per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ in un intervallo di voltaggio tra 2.1V-4.5V

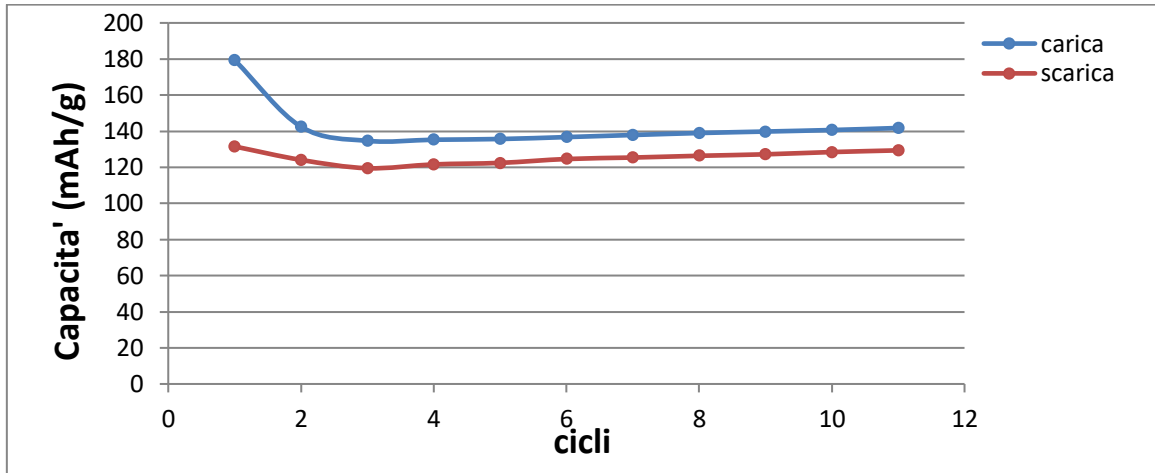


Fig. 6: Capacità specifica per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ testato nell'intervallo di voltaggio tra 2.1V-4.5V

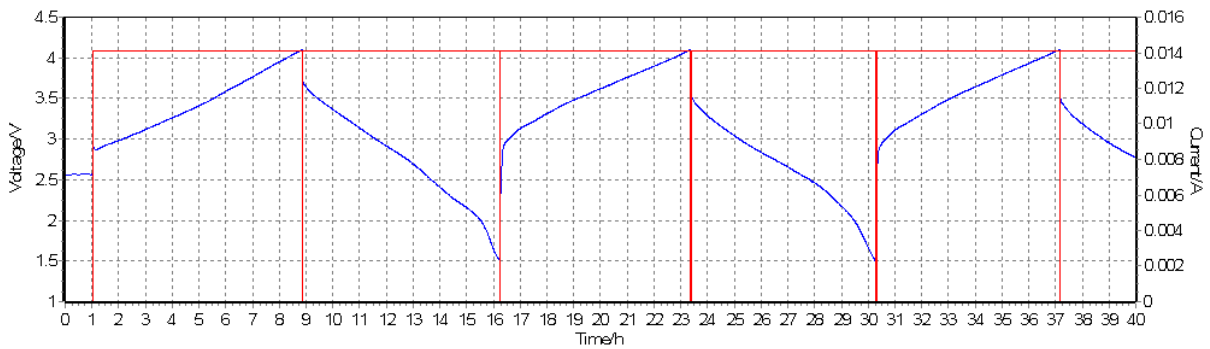


Fig. 7 ciclagioni galvanostatiche per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ in un intervallo di voltaggio tra 1.5V-4.1V

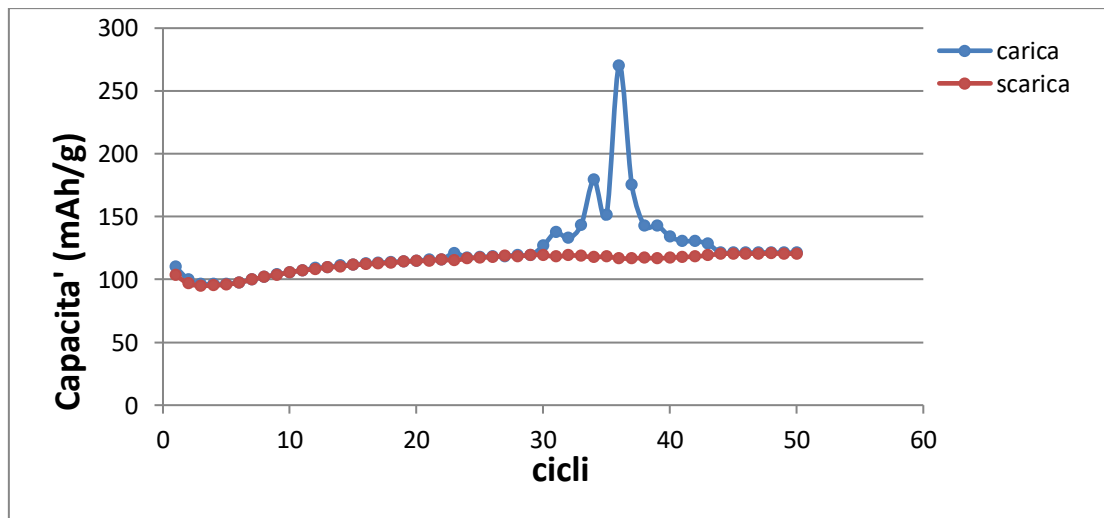


Fig. 8: Capacità specifica per una batteria al sodio con catodi a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ testato nell'intervallo di voltaggio tra 1.5V-4.1V

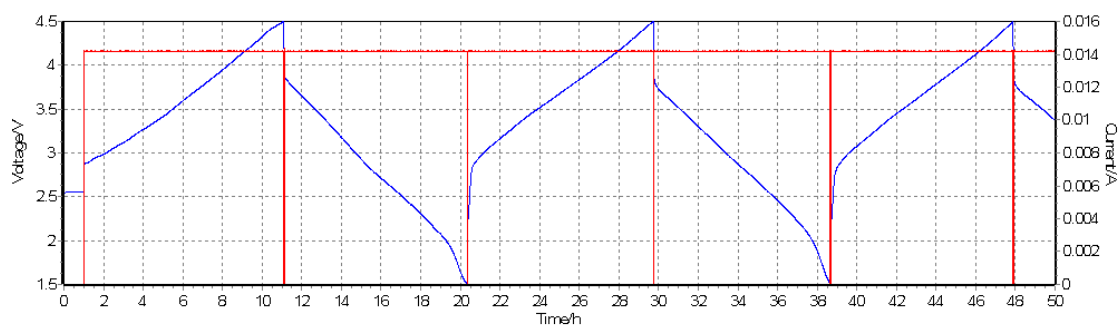


Fig. 9 ciclaggi galvanostatici per una batteria al sodio con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ in un intervallo di voltaggio tra 1.5V-4.5V

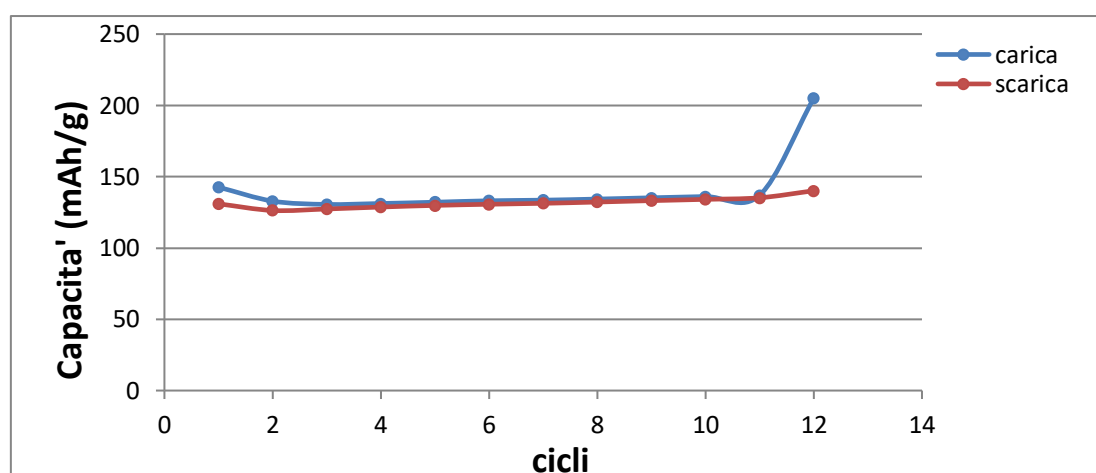


Fig. 10: Capacità specifica per una batteria con catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ testato nell'intervallo di voltaggio tra 1.5V-4.5V

Tab.1: Capacità specifiche per celle con catodi a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ negli intervalli di voltaggio testati

Intrvallo di voltaggio	di 2.1V-4.1V	2.1V-4.3V	2.1V-4.5V	1.5V-4.1V	1.5V4.5V
Capacita' di scarica (mAh/g)	96@41 cicli	124@29 cicli	129@11 cicli	120@50 cicli	135@11 cicli

2.2.2 Batterie al sodio con elettroliti a base di liquidi ionici

In questa sezione vengono riportate delle preliminari caratterizzazioni effettuate su batterie con elettroliti a base di liquidi ionici.

Un aspetto critico nell'uso di elettroliti a base di liquidi ionici è nella loro elevata viscosità che ostacola la permeazione dell'elettrolita nel catodo, compromettendo di conseguenza le prestazioni dell'elettrolita. Per facilitare la diffusione il catodo bagnato con l'elettrolita è stato portato sottovuoto alla temperatura di 80°C per 1 ora. Nelle figure 11-14 sono riportate le ciclazioni galvanostatiche ed i valori di capacità specifica per batterie con catodi a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ ed elettroliti a base di liquidi ionici EMFSI ed EMTFSI.

In entrambi i casi, sebbene i profili di tensione abbiano un andamento regolare, i valori di capacità misurati risultano circa un terzo di quelli misurati con elettroliti organici (fig. 2, 12, 14). La scarsa permeazione dell'elettrolita nel catodo comporta che non tutto il materiale catodico partecipa ai processi elettrochimici con conseguente riduzione dei valori di capacità misurati.

In fig. 15 è riportato una immagine SEM di un catodo. La struttura risulta compatta e con bassa porosità. I pochi pori osservabili oltretutto hanno dimensione nettamente inferiore ad 1 μm .

Per migliorare la permeazione dell'elettrolita in futuro si potrebbe considerare:

- maggiori tempi di trattamento sottovuoto dell'elettrolita a contatto con il catodo
- differenti metodi di preparazione del catodo come tape casting
- preparare un binder free catodo con la tecnica di Deposizione Elettroforetica [8].

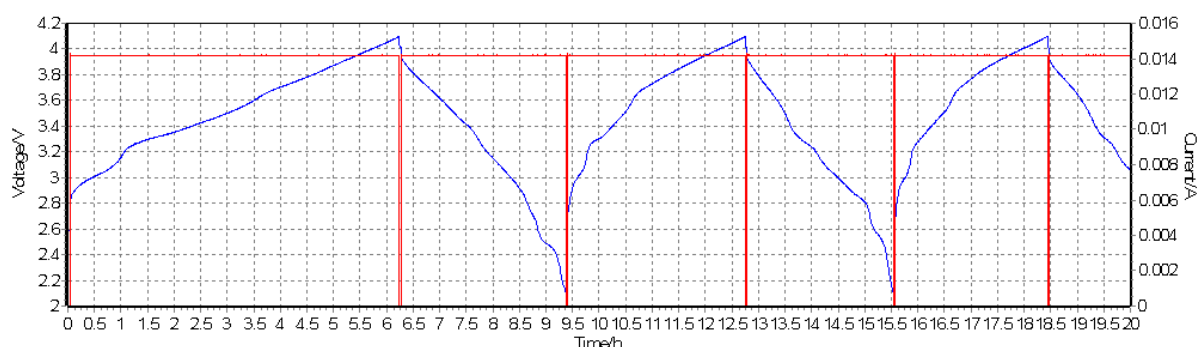


Fig. 11: ciclazioni galvanostatiche per una batteria al sodio con elettrolita NaClO_4 1M in EMIFS

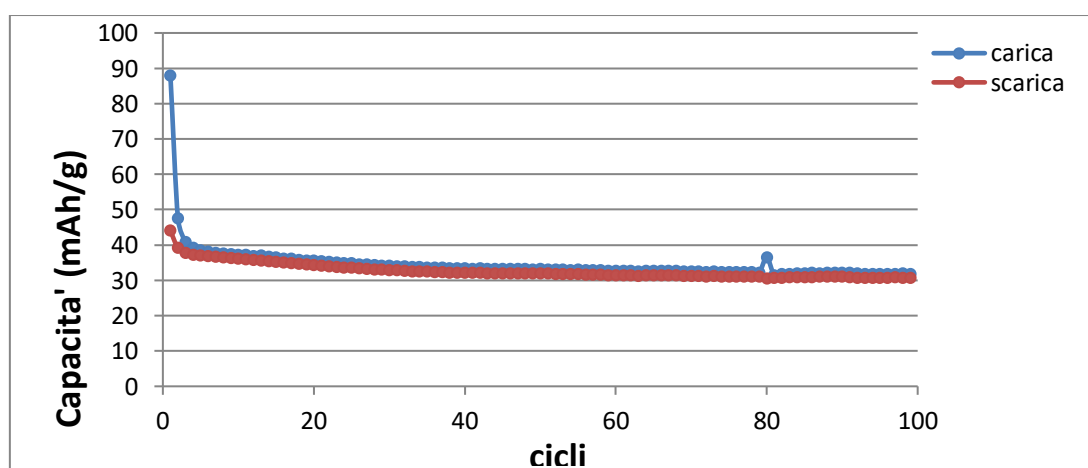


Fig. 12: capacità specifiche per una batteria al sodio con elettrolita NaClO_4 1M in EMIFS

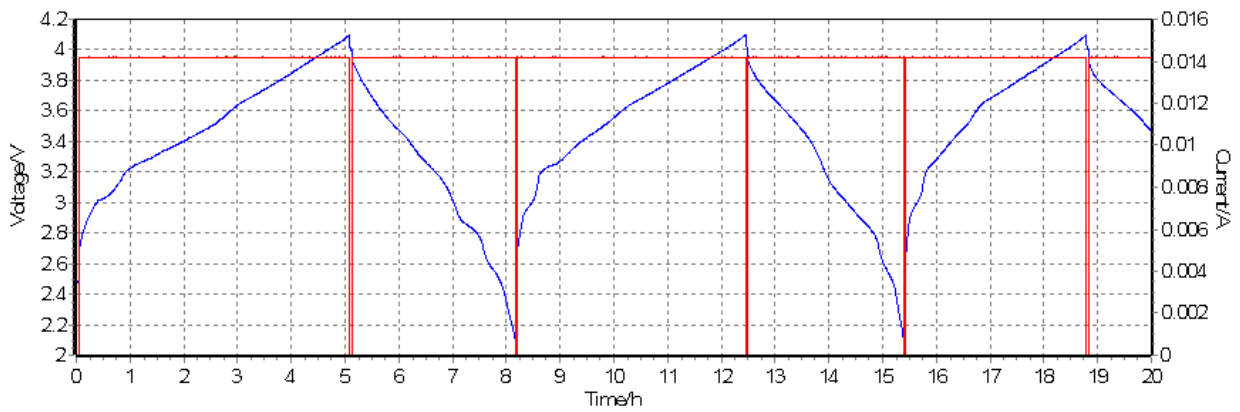


Fig. 13: ciclagioni galvanostatiche per una batteria al sodio con elettrolita NaClO_4 1M in EMITFSI

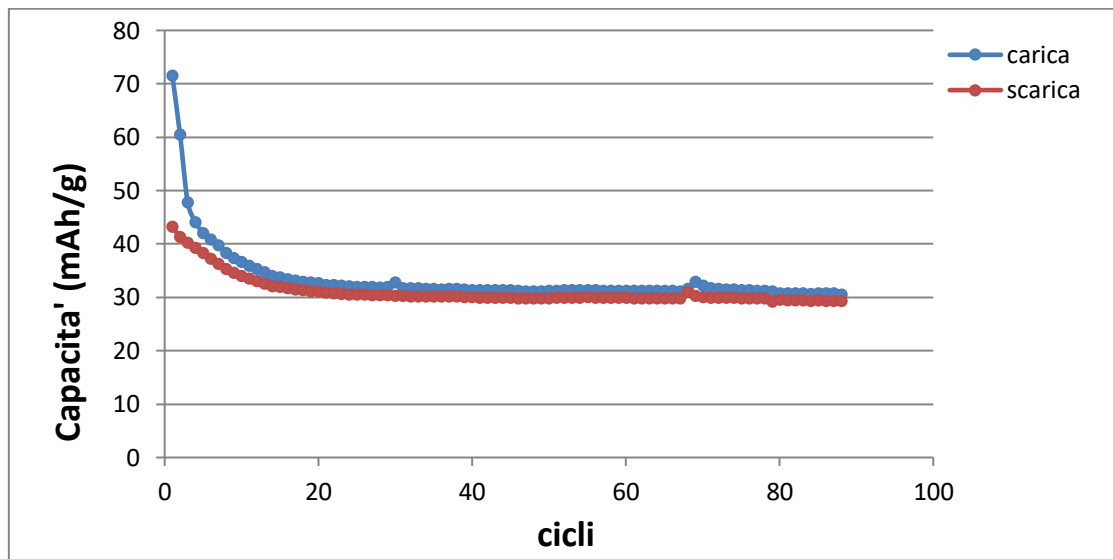


Fig. 14: capacità specifiche per una batteria al sodio con elettrolita NaClO_4 1M in EMITFSI

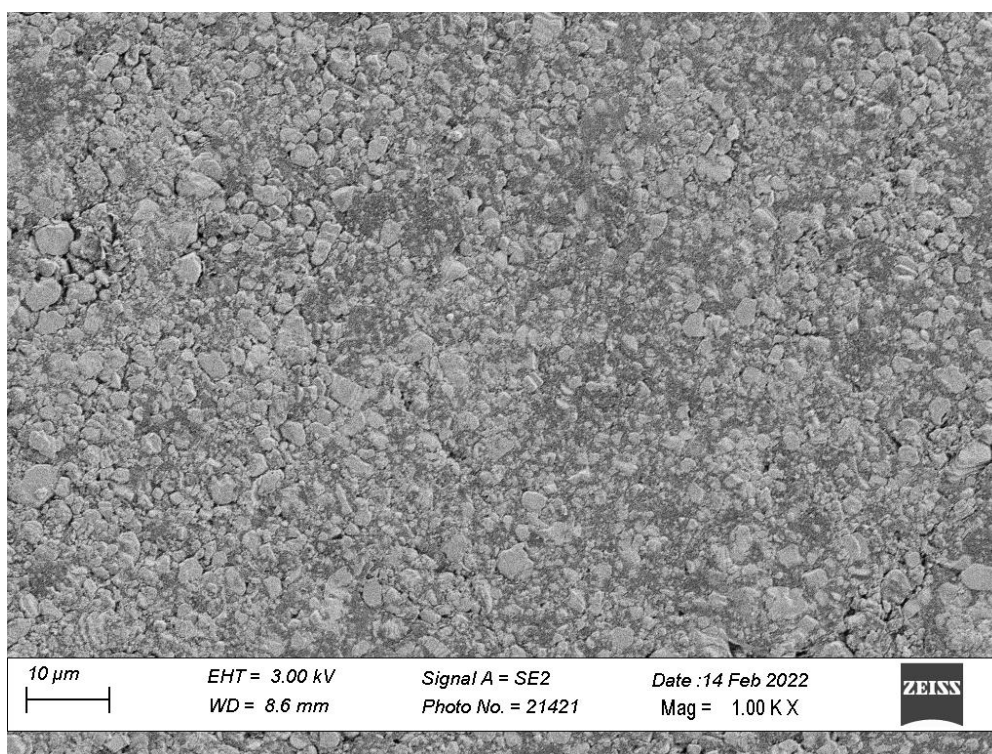


Fig. 15: foto SEM di un catodo a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$

3 Conclusioni

Durante questa annualità sono stati caratterizzati i catodi a base di $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ a diversi intervalli di voltaggio utilizzando elettroliti organici standard e gli stessi catodi sono stati utilizzati per caratterizzare elettroliti a base di liquidi ionici.

I catodi caratterizzati da elettroliti organici hanno dimostrato buone prestazioni e stabilità fino ad un voltaggio di 4.5V grazie alla presenza del Li e Mn che stabilizzano la struttura anche ad alti voltaggi.

Sono tuttavia state riscontrate criticità nell'uso del sodio metallico come anodo: la crescita di strutture dendritiche durante ciclazioni provoca l'insorgenza di cortocircuiti dopo un numero relativamente basso di ciclazioni.

L'impiego di elettroliti a base di liquidi ionici non ha prodotto prestazioni comparabili a quelle ottenute da elettroliti organici in quanto l'alta viscosità dei liquidi ionici non permette una adeguata permeazione dell'elettrolita nel catodo. Metodi alternativi di preparazione del catodo che permettano la formazione di una adeguata porosità nella struttura possono rendere gli elettroliti a base di liquidi ionici idonei all'uso in batterie.

4 Riferimenti bibliografici

1. Wang, Q.C.; Shadike, Z.; Li, X.; Bao, J.; Qiu, Q.; Hu, Zhou, Y. N. (2021). Tuning Sodium Occupancy Sites in P2 - Layered Cathode Material for Enhancing Electrochemical Performance. *Advanced Energy Materials*, 11(13), 2003455
2. Karan, N. K.; Slater, M. D.; Dogan, F.; Kim, D.; Johnson, C. S.; Balasubramanian, M. Operando Structural Characterization of the Lithium-Substituted Layered Sodium-Ion Cathode Material P2-Na_{0.85}Li_{0.17}Ni_{0.21}Mn_{0.64}O₂ by X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161, A1107–A1115.
3. Bozza, F.; Della Seta, L.; Gislou, P.; Paoletti, C.; Prosini, P.P. Sintesi e caratterizzazione di diversi materiali della famiglia P2-NaLi_xNi_yMn_{1-y}O₆. Report Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 2a annualità, Obiettivo: Materiale e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico, Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico, Work package: WP1 Accumulo Elettrico, Linea di attività 1-16 Sintesi di materiali attivi come catodi in batterie sodio-ione 2, dicembre 2020.
4. Simonetti, E.; De Francesco, M.; Bellusci, M.; Appetecchi, G.B. Sintesi, purificazione e caratterizzazione chimico-fisica di liquidi ionici per elettroliti a conduzione per ioni sodio. Report Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 1a annualità, Obiettivo: Materiale e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico, Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico, Work package: WP1-LA7, Linea di attività: Liquidi ionici come elettroliti per batterie sodio-ione, dicembre 2019.
5. Simonetti, E.; De Francesco, M.; Bellusci, M.; Appetecchi G.B. Proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici per batterie sodio-ione. Report Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - 2a annualità, Obiettivo: Materiale e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico, Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico, Work package: WP1 – Accumulo Elettrochimico, Linea di attività: LA20 – Liquidi ionici come elettroliti per batterie sodio-ione, dicembre 2021.
6. Marsca, G.; Casu, P.; Simonetti, E.; De Francesco, M.; Bellusci, M.; Appetecchi, G.B. Proprietà chimico-fisiche ed elettrochimiche di formulazioni elettrolitiche a base di liquidi ionici per batterie sodio-ione. Report Ricerca di Sistema Elettrico, Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - 3a annualità, Obiettivo: Materiale e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico, Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico, Work package: WP1 – Accumulo Elettrochimico, Linea di attività: LA20 – Liquidi ionici come elettroliti per batterie sodio-ione, dicembre 2021.
7. Wang, S.; Sun, C.; Wang, N.; Zhang, Q. Ni-and/or Mn-based layered transition metal oxides as cathode materials for sodium ion batteries: status, challenges, and countermeasures. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(17), 10138-10158, 2019.
8. Caballero, A.; Hernán, L.; Melero, M.; Morales, J.; Moreno, R.; Ferrari, B. LiNiO₂·5Mn₂O₄ thick-film electrodes prepared by electrophoretic deposition for use in high voltage lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 158(1), 583-590, 2006.