



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali anodici avanzati per batterie al litio a base di leghe diverse

F. Maroni, A. Birrozzi, F. Nobili, R. Marassi

MATERIALI AVANZATI PER BATTERIE AL LITIO A BASE DI LEGHE DIVERSE

F. Maroni, A. Birrozzi, F. Nobili, R. Marassi (Università di Camerino)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio di nuovi materiali elettrodi a più alte prestazioni e/o più basso costo

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Ricerca di materiali anodici per batterie litio ione e studi di base sulle batterie redox"*

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Camerino: Roberto Marassi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE COMPOSITI SI/GRAFENE (SI/RGO)	6
2.1.1 Preparazione Layer elettrodi e assemblaggio celle	9
2.1.2 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA ($M_w = 100000$) in $LiPF_6$ 1M EC:DMC:VC 0.49:0.49:0.02.....	9
2.1.3 Caratterizzazione elettrodi a base di PAA ($M_w = 450000$) in $LiPF_6$ 1M EC:DMC:VC 0.49:0.49:0.02	11
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI COMPOSITI SnO_2 /GRAFENE A BASSO CONTENUTO DI SnO_2 . (SnO_2 /RGO).....	13
2.3 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI ANODI COMPOSITI CONTENENTI Sn_xSb_y /GRAFENE ($SnSb$ /RGO) COME MATERIALE ATTIVO A PAA COME LEGANTE	16
3 CONCLUSIONI.....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20
ALLEGATO- CURRICULUM UNIVERSITÀ DI CAMERINO	21

Sommario

Nel presente rapporto sono contenuti i recenti sviluppi dell'attività di ricerca effettuata presso l'Unità di Ricerca UNICAM su anodi compositi a base di grafene (RGO, reduced graphene oxide) e Si, SnO₂, leghe Sn-Sb, nell'ambito del programma "Ricerca di Sistema Elettrico" finanziato dall'Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA.

I recenti sviluppi riguardano: (1) ottimizzazione delle prestazioni e della stabilità di anodi compositi Si/RGO mediante studio su vari tipi di legante acido poliacrilico (PAA) e utilizzo di elettrolita addizionato di vinilene carbonato (VC) reperibile commercialmente; (2) caratterizzazione elettrochimica a correnti superiori a quelle testate finora (fino a 1Ag⁻¹); (2) miglioramento dell'efficienza di anodi compositi SnO₂/RGO mediante ottimizzazione del contenuto di SnO₂ nel materiale attivo; (3) ottimizzazione delle prestazioni e dell'efficienza a correnti elevate (500 mAg⁻¹) mediante utilizzo di legante PAA ed elettrolita addizionato di VC.

La composizione, la struttura e la morfologia dei materiali attivi sono state caratterizzate mediante analisi termica, spettroscopia IR, diffrazione di raggi X, mentre le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate mediante cicli galvanostatici di carica/scarica.

I risultati ottenuti mostrano come per tutti gli anodi compositi in esame è possibile ottenere una capacità superiore a quella degli anodi 'convenzionali' a base di grafite, mentre la composizione e la morfologia dei materiali compositi hanno un effetto cruciale nel determinarne le prestazioni elettrochimiche, in particolare l'efficienza e la stabilità alla ciclazione ad elevate correnti.

1 Introduzione

Gli anodi compositi a base di leghe reversibili con Li sono stati ampiamente studiati in quanto caratterizzati da un'elevata capacità specifica, maggiore fino a 10 volte quella della grafite, che al momento costituisce il materiale anodico più comune. I materiali che riescono a formare leghe reversibili con il Li sono molti [1-3], e anche nei precedenti rapporti ENEA sono stati presentati i risultati ottenuti preparando anodi a base di Sn, Sb e Si [4, 5]. La principale limitazione degli anodi a base di leghe è la loro scarsa stabilità al ciclaggio e in generale una elevata instabilità morfologica, come d'altronde è stato evidenziato nei precedenti rapporti [4, 5]. La causa principale di questa instabilità, e quindi di una conseguente limitata "cycle life", è da ricercarsi prevalentemente nelle variazioni di volume che accompagnano la formazione e la dissoluzione delle leghe con il Li. Infatti, le variazioni di volume molto intense (fino al 300%) possono causare la rottura e la polverizzazione dell'elettrodo. Inoltre, il processo di formazione e dissoluzione delle leghe, per quanto reversibile, può portare a una diminuzione di capacità a causa del possibile intrappolamento del Li all'interno della lega formatasi tra Li e il metallo. Un altro effetto negativo è da ricercarsi nella pressione dovuta alla formazione della lega che può indurre le particelle di metallo ad aggregarsi, causando un aumento del percorso di diffusione del Li [1-3, 6] oltre che una diminuzione di capacità dovuta alla ridotta superficie attiva.

Le strategie riportate in letteratura per cercare di limitare gli effetti della variazione di volume e limitare quindi la rottura e la polverizzazione degli elettrodi a base di metalli sono molteplici [1-3, 6]. Una strategia consiste nel creare un materiale attivo composito che abbia una morfologia favorevole, in modo da minimizzare gli effetti dell'espansione di volume. Le caratteristiche che rendono la morfologia "favorevole" sono diverse, per esempio dimensioni nanometriche, una distribuzione uniforme delle particelle metalliche e carbon coating attorno al metallo. Come accennato prima, l'utilizzo di compositi, nei quali le particelle di metallo sono disperse all'interno di una matrice, è da preferire rispetto al solo metallo poiché la matrice può "tamponare" le variazioni di volume preservando quindi la stabilità dell'elettrodo. Quando la matrice tamponante è di natura carboniosa, si può ottenere una più alta conducibilità elettronica. Tra le varie matrici carboniose riportate in letteratura, il grafene sembra essere la più adatta per la dispersione di nano particelle grazie alle sue numerose proprietà, tra le quali una elevata flessibilità resistenza meccanica, un'elevata superficie attiva e ovviamente un'alta conducibilità [7-9]. In letteratura sono molti gli articoli che riportano l'utilizzo di grafene per la creazione di compositi con nano particelle di metallo [10], che dimostrano un miglioramento delle performances elettrochimiche ottenute rispetto a matrici carboniose convenzionali.

Altre strategie per cercare di aumentare la stabilità degli elettrodi a base di lega riguardano la composizione dell'elettrodo. Ad esempio si possono utilizzare binder molto elastici che riescono a contenere le variazioni di volume o anche binder che riescano a "stabilizzare" le particelle metalliche, grazie alle loro particolari caratteristiche fisico-chimiche più affini per il metallo. Oltre a ciò si può considerare anche l'utilizzo di additivi nell'elettrolita, i quali, formando dei film protettivi sulla superficie dell'anodo, riescono ad aumentarne la stabilità all'interfaccia con l'elettrolita.

L'utilizzo delle strategie descritte è stato oggetto di precedenti ricerche [4,5]. Infatti sono stati realizzati anodi compositi costituiti da grafene e nano particelle di metallo cercando di migliorarne la morfologia, gli elettrodi sono stati preparati utilizzando binder alternativi e testati su celle a tre elettrodi con additivi elettrolitici. I risultati ottenuti sono stati molto promettenti e pubblicati in riviste scientifiche internazionali [11, 12]. Tuttavia ulteriori sforzi sono tesi al miglioramento delle prestazioni, soprattutto in termini di stabilità, degli anodi grafene-metallo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e Caratterizzazione Compositi Si/Grafene (Si/RGO)

I nanocompositi Si/RGO sono stati preparati seguendo la procedura riportata nel precedente report [4], e riassunta in Figura 1:

500 mg di Grafene Ossido (GO) commerciale (Nanoinnova[®]) sono stati dispersi in glicole etilenico per 2 ore tramite ultrasonificazione, successivamente è stata aggiunta la polvere di Acido Poliaccrilico a basso peso molecolare ($M_w = 2000$) in rapporto 4:1 con il GO e disperso tramite ultrasonificazione per 1 ora. Sono stati successivamente aggiunti 100 mg di nanoparticelle di Si (Alfa-Aesar[®]) – rapporto 1:5 con la polvere di GO – precedentemente lasciate in ossidazione in aria per 8 h, e sonicati per ulteriori 2 ore. La sospensione ottenuta è stata poi sottoposta al primo step di riduzione tramite microonde per 20 minuti a 540 Watt di potenza e filtrata sotto vuoto utilizzando un filtro idrofobico (Fluoropore[®]), lavata con etanolo e seccata in stufa a 50 °C. Infine è stato effettuato il secondo step di riduzione, in forno a 700 °C in atmosfera di Ar/H₂ 95:5 per 8 h.

La polvere di nanocomposito così ottenuta è stata sottoposta a caratterizzazione strutturale tramite IR (Perkin-Elmer[®] Spectrum 100 FTIR), XRD (Philips[®] – Geometria $\theta/2\theta$ Bragg-Brentano – Sorgente Cu K α = $\lambda = 1.504 \text{ \AA}$), TGA (Perkin-Elmer[®] STA6000) e a caratterizzazione morfologica tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) e trasmissione (TEM).

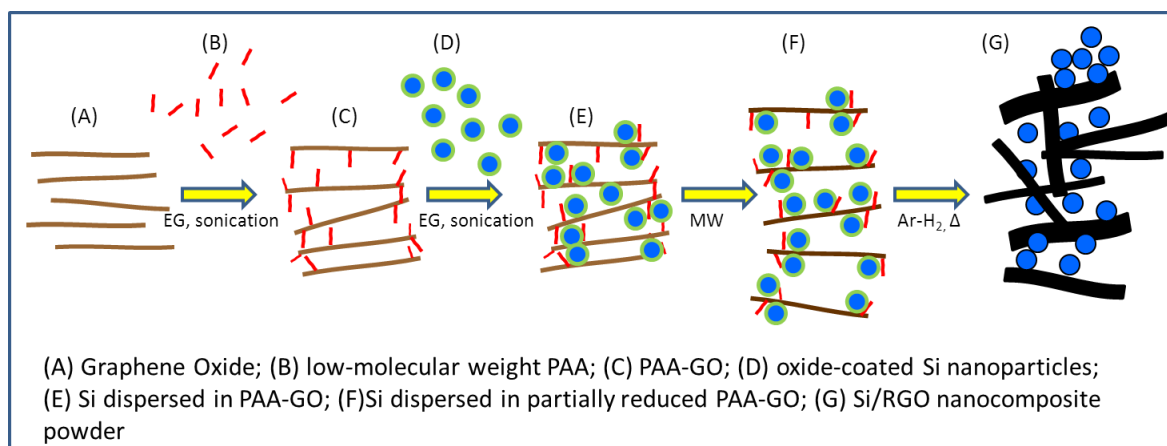


Figura 1. Schema riassuntivo della preparazione del composito Si/RGO

E' stata approfondita l'analisi del processo di preparazione del nanocomposito, utilizzando la spettroscopia IR e l'analisi termogravimetrica per una migliore comprensione dei singoli step : in Figura 2 sono mostrati gli spettri IR, rispettivamente, della polvere di GO bulk (a), del GO funzionalizzato con il PAA (b) e del composito Si/RGO (c).

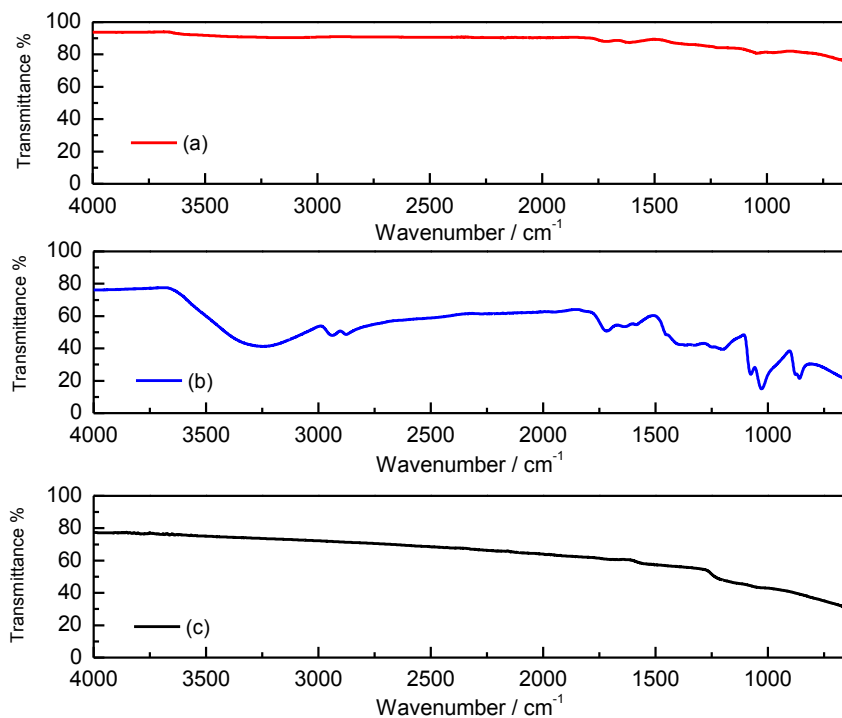


Figura 2. Sovrapposizione Spettri IR (a)GO Bulk (b)GO Funzionalizzato con PAA (c) composito Si/RGO

Come è possibile osservare nello spettro del GO Bulk (a) sono presenti : le bande a 1600 cm^{-1} dovute allo stretching simmetrico dei gruppi C=O e la banda tra $3600\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ dovuta allo stretching dei legami O-H gruppi funzionali ossidrilici presenti nel GO. Dopo l'aggiunta del PAA, come è possibile osservare nello spettro (b), la funzionalizzazione è evidente dallo shift a numeri d'onda minori e la maggior evidenza della banda a 3200 cm^{-1} , dovuta all'alto numero di gruppi carbossilici sulle catene di PAA, all'apparizione di due piccole bande a $2800\text{ cm}^{-1} - 2900\text{ cm}^{-1}$ dovute allo stretching simmetrico dei legami C-H alifatici e allo splitting della banda a 1600 cm^{-1} dovuta allo stretching simmetrico dei legami C=O dei gruppi carbonilici. Infine dopo aver aggiunto la polvere di nanoparticelle di Si e avendo sottoposto il nanocomposito ai due step di riduzione, tramite microonde prima e in forno tubulare in atmosfera di Ar/H₂ poi, è possibile osservare la completa riduzione della matrice di GO funzionalizzato dalla mancanza totale di bande associate ai legami C-H, C-OH, C=O tipici dei gruppi funzionali presenti nel GO e nel PAA utilizzato per la funzionalizzazione[13,14].

In Figura 3 sono mostrati rispettivamente (a) il pattern di diffrazione (XRD) del composito SI/RGO e (b) l'analisi termogravimetrica (TGA).

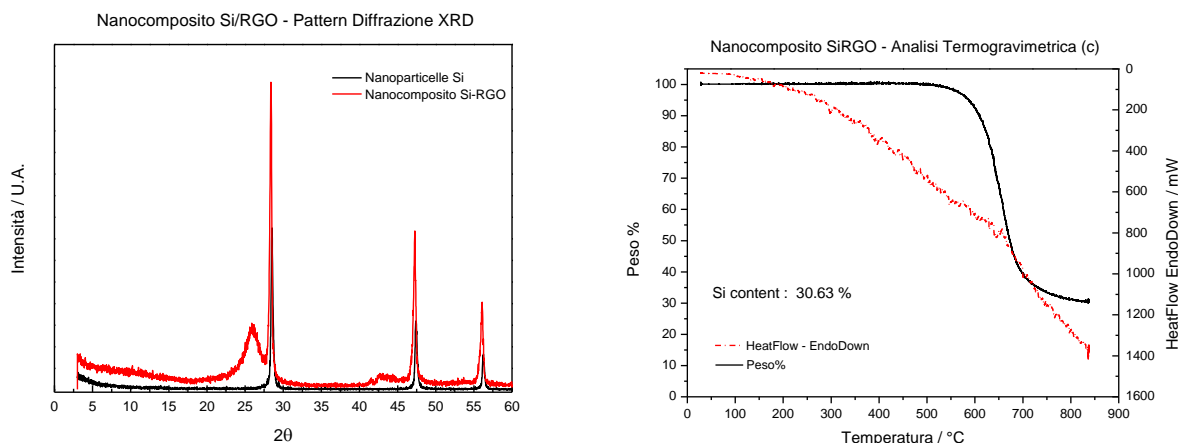


Figura 3. Caratterizzazione Si/RGO: (a) Pattern Diffrazione XRD; (b) Analisi Termogravimetrica

In seguito, dall’analisi del pattern di diffrazione XRD del composito (Fig. 3a) è possibile evidenziare la presenza di tutti i segnali associati al Si cristallino a 28°, 47° e 56° [15], a 26° un segnale allargato e un altro segnale allargato di minore intensità a 43°, tipici della matrice disordinata RGO[16]. Il pattern di diffrazione del nanocomposito è stato sovrapposto a quello ottenuto analizzando nanoparticelle di Si non utilizzate per evidenziare il mantenimento della cristallinità del Si durante il processo di preparazione. Dall’analisi termogravimetrica (Fig. 3b) è stata rilevata una sostanziale stabilità del composito fino a 600 °C, seguita dalla conversione del carbone presente in CO₂, per un contenuto finale medio di Si di circa il 30%. È stata inoltre effettuata un’analisi morfologica e strutturale attraverso Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e Trasmissione (TEM): in Figura 4 sono mostrate le micrografie SEM della polvere (a) si nanocomposito e di un elettrodo non ciclato (b) :

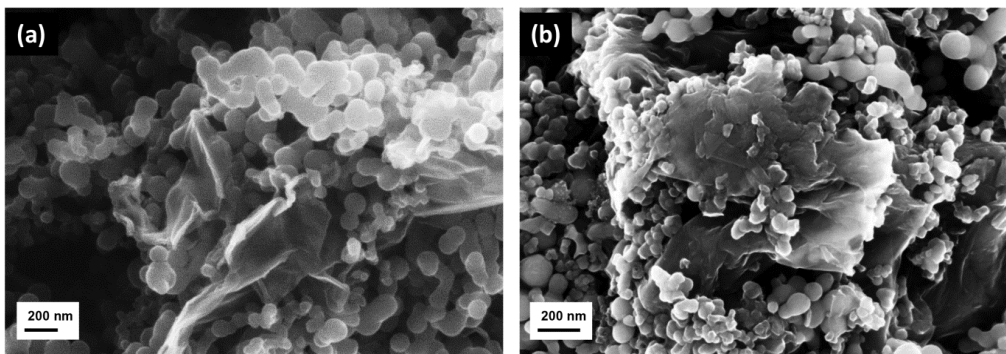


Figura 4. Micrografie SEM - Nanocomposito Si/RGO : (a) polvere (b) elettrodo non ciclato

Dall’analisi morfologica, in Figura 4 (a) si evidenzia come il grafene sia avvolto intorno alle nanoparticelle di Si, di dimensione stimata tra 40 e 120 nm con un possibile restacking dei piani dello stesso grafene limitato dalla funzionalizzazione del GO con PAA a basso peso molecolare avvenuto durante la preparazione del nanocomposito. La micrografia mostrata in Figura 4 (b) mostra un elettrodo non ciclato, in cui si evidenzia una distribuzione piuttosto omogenea delle nanoparticelle di Si, strettamente avvolte dalla matrice carboniosa RGO.

In Figura 5 (a) e (b) sono mostrate le micrografie ottenute con il microscopio elettronico a trasmissione (TEM).

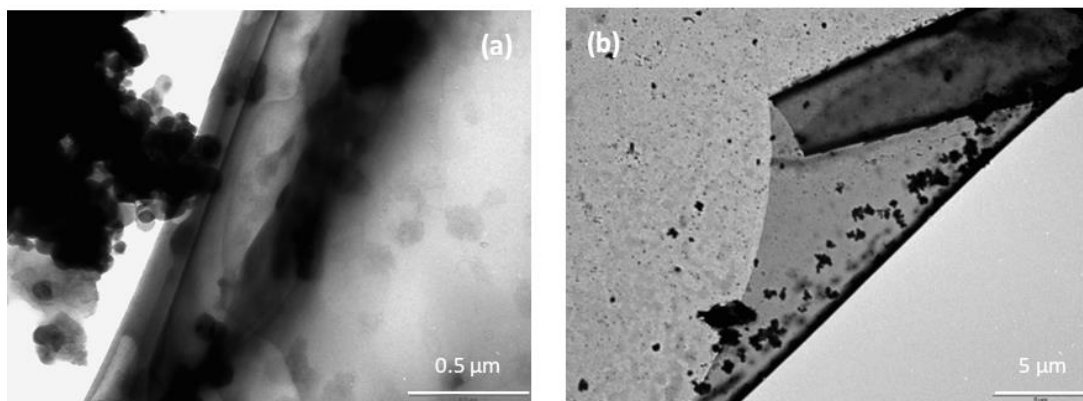


Figura 5. Micrografie TEM.

2.1.1 Preparazione Layer elettrodi e assemblaggio celle

Gli elettrodi utilizzati per la caratterizzazione elettrochimica sono stati preparati miscelando il materiale attivo (polvere Si/RGO), l'agente conduttivo (SuperP - Timcal®) e il binder Acido Polacrilico, rispettivamente in rapporto 70 : 10 : 20. Sono state utilizzate due varianti del PAA come binder : una con peso molecolare $M_w = 100000$ (dispersione al 35% in peso in H_2O – Sigma-Aldrich®) e una con peso molecolare $M_w = 450000$ (polvere solida – Sigma-Aldrich®) al fine di effettuare un confronto tra le prestazioni di elettrodi preparati con binder a diversi pesi molecolari. Il solvente usato è stato Etanolo (Sigma-Aldrich®). Il binder ed il solvente sono stati miscelati e lasciati in agitazione magnetica per permettere la completa dissoluzione del binder, mentre le polveri di nanocomposito ed agente conduttivo sono state macinate finemente in un mortaio d'agata per 20 minuti e aggiunte alla soluzione di binder. La sospensione è stata lasciata in agitazione per 8 h. Lo slurry è stato poi stratificato su foglio di alluminio tramite Doctor-Blade a 100 μm di spessore e lasciato asciugare su piastra riscaldata a 70 °C per 2 h. Elettrodi da 9 mm di diametro sono stati tagliati, pesati e seccati a 120 °C sotto vuoto per 8 h, poi trasferiti in glove-box in atmosfera di Ar. Per i test elettrochimici sono state utilizzate celle a tre elettrodi tipo Swagelok® con corpo in polipropilene, Litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. L'elettrolita usato è $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC 1:1 con aggiunta di 2% di Vinilene Carbonato (VC) come additivo (Solvionic®). I test elettrochimici eseguiti sono state ciclagioni galvanostatiche su piattaforma VMP2 di Bio-Logic®.

2.1.2 Caratterizzazione elettrodi con binder PAA ($M_w = 100000$) in $LiPF_6$ 1M EC:DMC:VC 0.49:0.49:0.02

In Figura 6 (a) è mostrato un test galvanostatico "long-cycling" in cui la cella è stata sottoposta a 100 cicli ad una densità di corrente di 500 $mA g^{-1}$ (loading = 0.4 $mg cm^{-2}$) : è possibile notare come durante la prima scarica sia presente una notevole capacità irreversibile di circa 876 $mAh g^{-1}$ dovuta ai processi irreversibili di formazione dello strato di passivazione (SEI) e alla natura amorfa del RGO. Nei cicli immediatamente successivi, si ha una stabilizzazione dei valori di capacità durante l'alloying e il dealloying dovuta anche ad una progressiva attivazione del materiale attivo per aumentato contatto con l'elettrolita. La capacità al 100° ciclo è di circa 950 $mAh g^{-1}$.

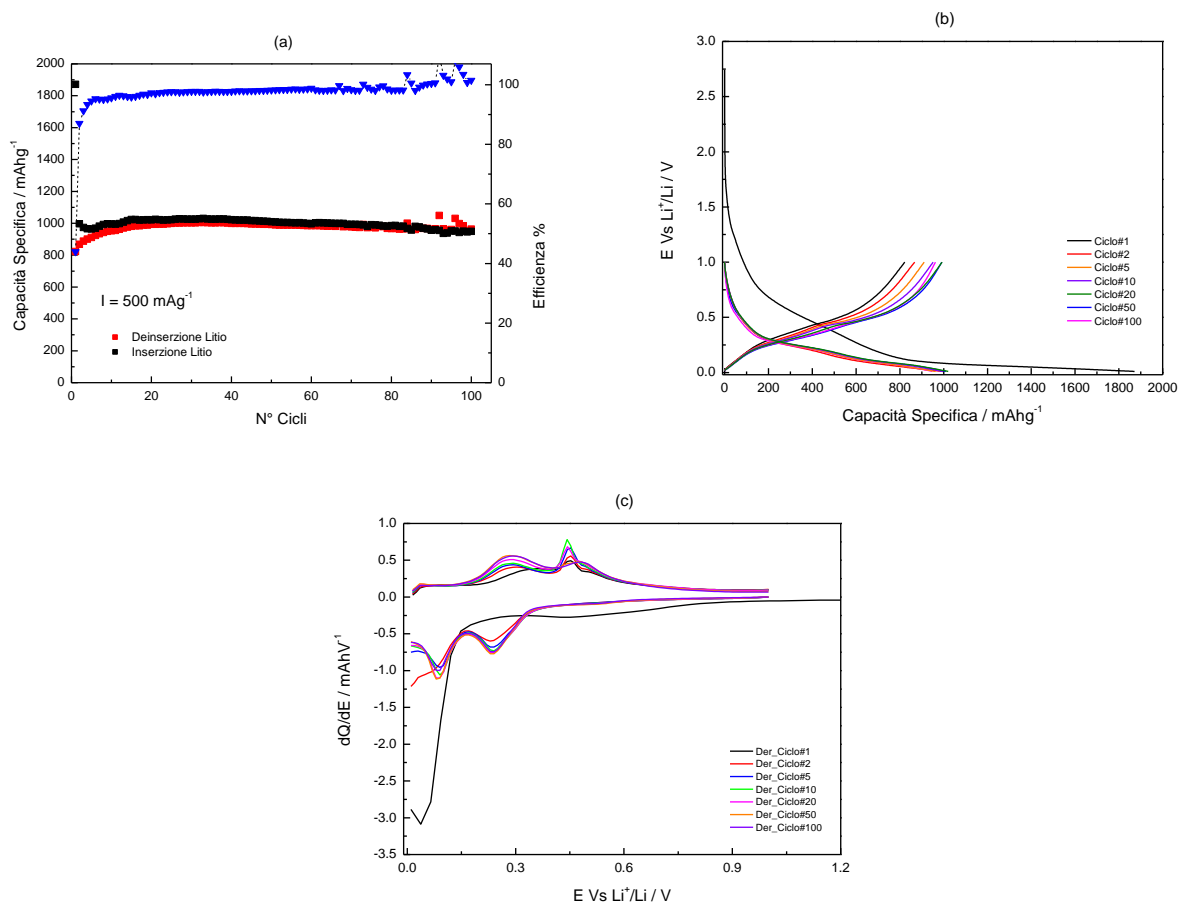


Figura 6. (a) Capacità vs. numero dei cicli a $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$. (b) Profili galvanostatici. (c) Analisi differenziale.

Dai profili di capacità mostrati in Figura 6 (b) si possono osservare la formazione dello strato di passivazione (Solid Electrolyte Interphase, SEI) a potenziali inferiori a 0.8 V, ed il lungo plateau a potenziali inferiori a 0.1 V, che descrive la trasformazioni di Si cristallino (c-Si) in lega amorfa Li-Si ($a\text{-Li}_x\text{Si}_y$). Nei successivi cicli si osserva una buona reversibilità, seppure con una leggera perdita di capacità durante i processi di dealloying Li-Si. Dai profili di analisi differenziale mostrati in Figura 6 c si osservano nella prima scarica un largo picco dovuto alla formazione del SEI (centrato a 0.5V) e un picco intorno a 0.1V dovuto alla transizione di fase da c-Si a $a\text{-Li}_x\text{Si}_y$. Nei successivi cicli di carica-scarica è possibile osservare la presenza dei picchi dovuti ad alloying-dealloying a carico della fase amorfa $a\text{-Li}_x\text{Si}_y$ - 0.1 V e 0.25 V durante la scarica, 0.3 V e 0.45 V durante la carica - e anche la coppia di picchi dovuta ai processi di formazione e dissoluzione della fase cristallina $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [17] - 0.025 V durante la scarica e 0.43 V durante la carica, parzialmente sovrapposto ad un picco relativo al dealloying della fase amorfa (0.45V) - causa di degradazione del materiale elettrodo e potenziale fonte di fratture nel SEI che portano ad un aumento della capacità irreversibile ed una conseguente diminuzione di efficienza.

La formazione della fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ è mitigata dalla presenza del Vinilene Carbonato (VC) presente nella soluzione di elettrolita, come del resto evidenziato, in maniera ancora più marcata, nei risultati recentemente pubblicati in letteratura [12] con una percentuale di VC del 5%. L'assenza della fase cristallina riduce gli stress meccanici a carico dell'elettrodo, migliorandone stabilità ed efficienza.

È stato inoltre effettuato un test di ciclazione a corrente ancora maggiore (1Ag^{-1}) per valutare la risposta elettrochimica ad alte rate, come mostrato in Figura 7a-c

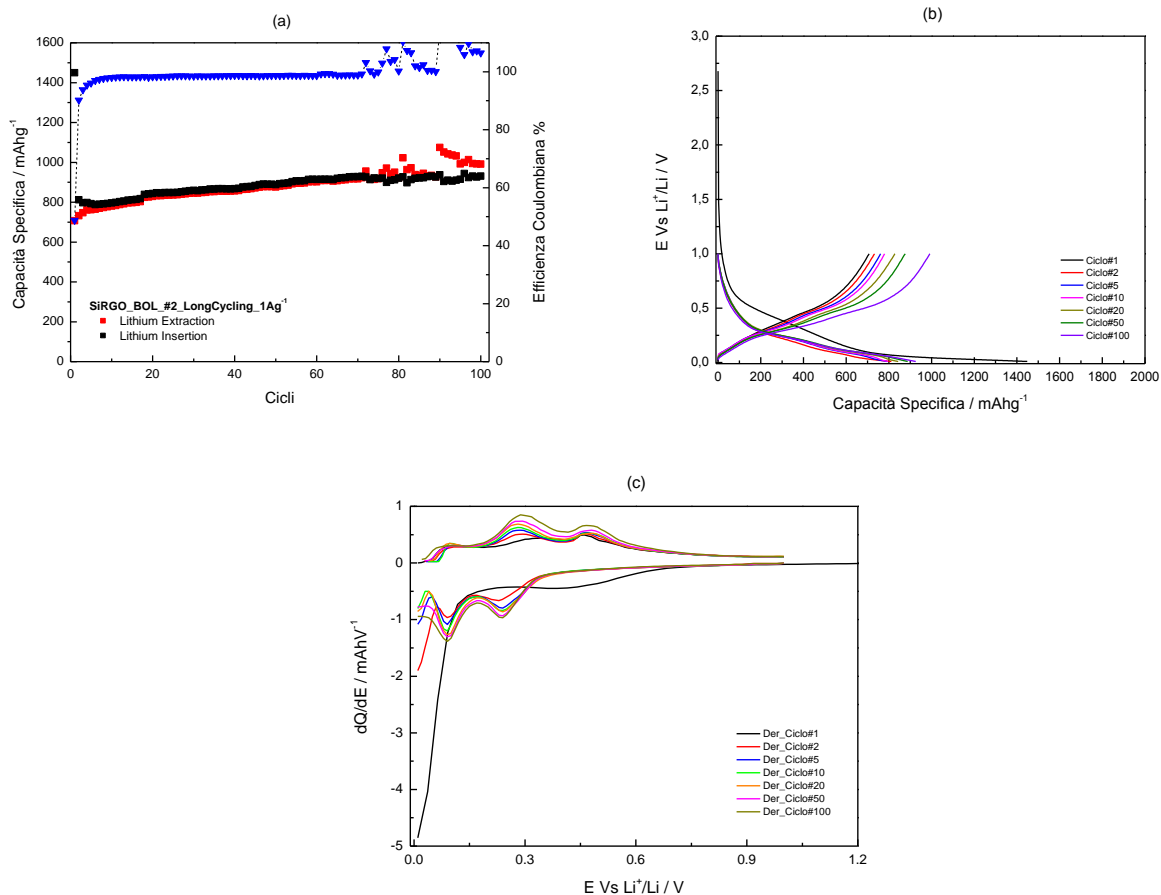


Figura 7. (a) Capacità vs. numero di cicli a $I=1\text{Ag}^{-1}$ (b) Profili galvanostatici. (c) Analisi differenziale.

La cella (Loading = 0.91 mgcm^{-2}) è stata sottoposta a 100 cicli galvanostatici alla densità di corrente di 1Ag^{-1} : come è possibile osservare dalla Figura 7a anche in questo caso la prima scarica presenta una grande capacità irreversibile, circa 742 mAhg^{-1} . La capacità iniziale di circa 750 mAhg^{-1} tende ad aumentare durante la ciclazione, fino ad un valore di 930 mAhg^{-1} (ciclo 71), indicando una progressiva attivazione dell'elettrodo. I profili galvanostatici Q vs. E (Figura 7b) e differenziali (Figura 7c) sono paragonabili a quelli riportati in Figura 6. In ossidazione non si osservano però picchi stretti riconducibili alla fase cristallina, ma solo picchi larghi dovuti al de-alloying da $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}_y$. Inoltre, l'intensità dei picchi cresce con il numero dei cicli, coerentemente con l'aumento di capacità osservato. Dopo i 70 cicli si osservano in Figura 7b, per alcuni cicli, valori anomali di capacità in ossidazione (estrazione di Li), probabilmente riconducibili a rottura/riformazione del SEI.

2.1.3 Caratterizzazione elettrodi a base di PAA ($M_w = 450000$) in LiPF_6 1M EC:DMC:VC 0.49:0.49:0.02

Sono stati preparati elettrodi con PAA ad altissimo peso molecolare ($M_w = 450000$) per testare eventuali differenze nelle performances elettrochimiche rispetto all'altra variante già utilizzata. Gli elettrodi sono stati caratterizzati in termini di rate capability, a diverse densità di corrente e test a lunga ciclazione per valutare le prestazioni nel lungo periodo.

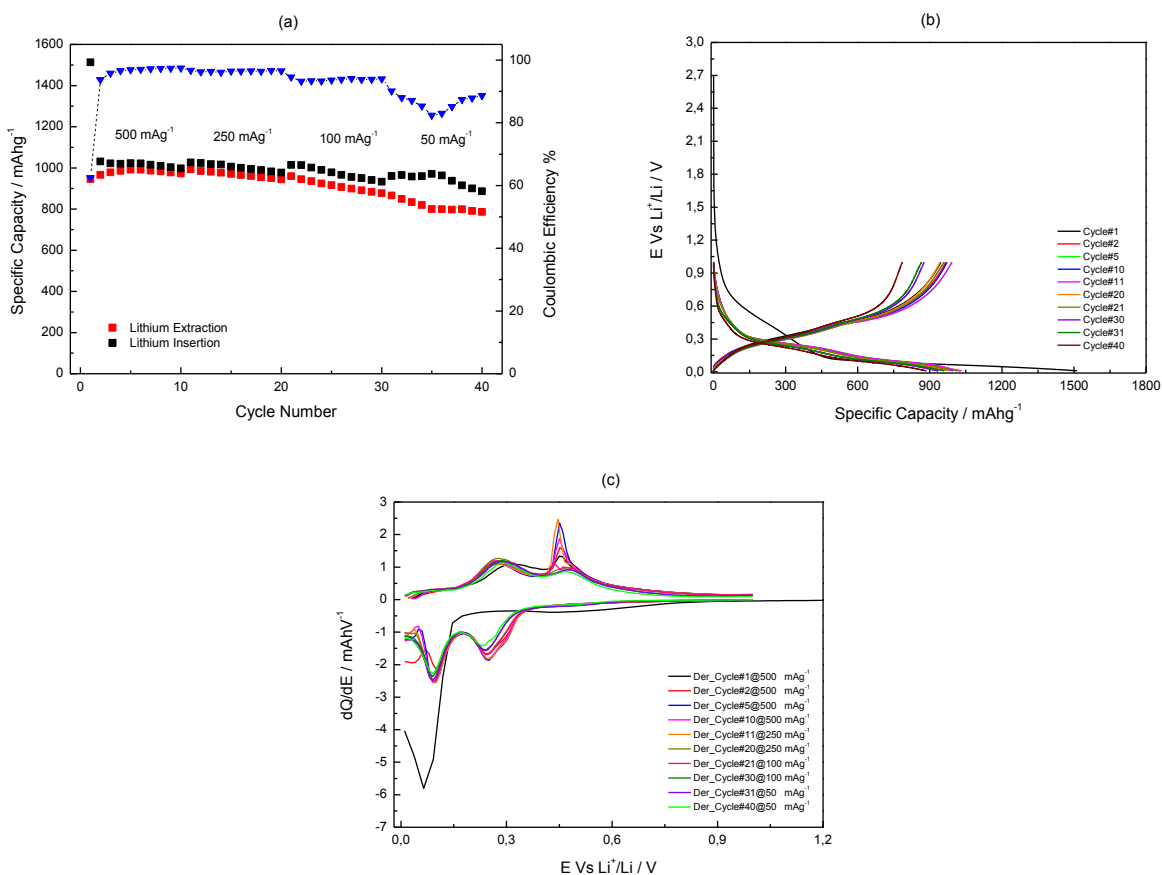


Figura 8. (a) Rate Capability Cella Si/RGO_PAA450. (b) Profili galvanostatici. (c) Analisi Differenziale.

Il test effettuato in termini di rate capability (loading = 0.82 mgcm⁻²) è mostrato in Figura 8 (a) : sono stati effettuati 10 cicli alle densità di corrente di 500 mA_g⁻¹, 250 mA_g⁻¹, 100 mA_g⁻¹ e 50 mA_g⁻¹. E' presente una capacità irreversibile durante la prima scarica di 567 mA_hg⁻¹, valore inferiore rispetto a quella registrata con gli elettrodi preparati con PAA M_w = 100000. La ciclazione alle diverse densità di corrente procede in modo abbastanza stabile alle correnti più alte (500 mA_g⁻¹ e 250 mA_g⁻¹), con capacità medie di 1020 mA_hg⁻¹, ma si registra perdita di capacità al diminuire della densità di corrente, di corrente, come riportato nel precedente report [4] e nella pubblicazione [12]. Dai profili di capacità riportati in Figura 8(b) si nota come la formazione del SEI avvenga nell'intervallo di potenziale 0.8 V – 0.12 V; nei cicli successivi la reversibilità è buona a densità di corrente maggiori (500 mA_g⁻¹ e 250 mA_g⁻¹). Dai profili differenziali mostrati in Figura 8 (c), si nota come anche in questo caso siano presenti i segnali dovuti ai processi di alloying-dealloying del Si amorfo, 0.1 V e 0.25 V in fase di scarica e 0.3 V – 0.46 V in fase di carica. Anche in questo caso si ha una formazione della fase cristallina Li₁₅Si₄ con i segnali a 0.030 V in fase di scarica e 0.43 V in ossidazione, parzialmente sovrapposto a quello di a-Li_xSi_yi. Per quanto riguarda il test “Long-Cycling”, la cella è stata sottoposta a 100 cicli galvanostatici ad una densità di corrente di 500 mA_g⁻¹ come riportato in Figura 9.

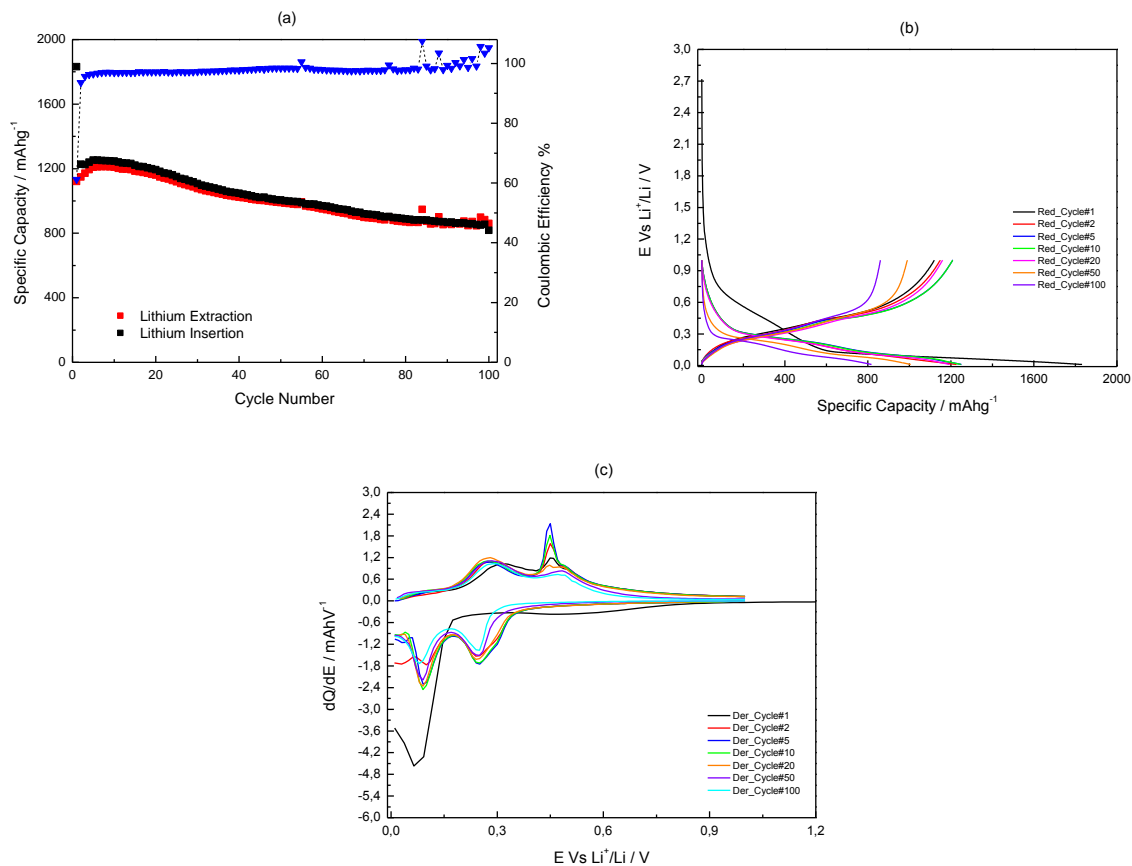


Figura 9. (a) Capacità vs. numero dei cicli Cella Si/RGO_PAA450 a $I=500 \text{ mA g}^{-1}$. (b) Profili galvanostatici. (c) Analisi Differenziale.

La cella Si/RGO_PAA450 Long Cycling (Loading = 0.63 mg cm^{-2}) presenta una capacità irreversibile di circa 600 mAhg^{-1} , valore paragonabile a quanto osservato in Figura 8. Dopo i primi cicli in cui la capacità cresce sensibilmente, fenomeno dovuto con molta probabilità alla diffusione dell'elettrolita all'interno dell'elettrodo "attivando" progressivamente il materiale, la capacità specifica ha un valore di 1150 mAhg^{-1} per poi decrescere lentamente fino a circa 860 mAhg^{-1} dopo 100 cicli, con una capacity retention del 75%. In Figura 9c è possibile osservare i profili differenziali che presentano tutte le caratteristiche peculiari dei processi di alloying-dealloying Li-Si, con un comportamento analogo alla cella Long Cycling preparata con PAA a minor peso molecolare ($M_w = 100000$), sebbene in questo la formazione della fase cristallina sembrerebbe essere più accentuata. La stabilità dell'elettrodo e i valori di capacità sono comunque in linea con i risultati precedentemente riportati.

2.2 Sintesi e Caratterizzazione di Compositi SnO_2 /Grafene a basso contenuto di SnO_2 (SnO_2 /RGO)

Come accennato nell'introduzione, sulla base dei risultati preliminari riportati in Rif. [4, 5] la preparazione degli elettrodi è stata ottimizzata agendo su vari livelli di preparazione. Nel caso del composito grafene/ SnO_2 (è stato dimostrato in Rif. [11] che anche dopo i due step di riduzione lo Sn nel materiale composito è presente come SnO_2) si è cercato di ridurre il contenuto di Sn fino al 30% circa, in modo da aumentarne la stabilità. A questo scopo, nella sintesi si è aggiunto il precursore di Sn in quantità stechiometrica e si è poi seguita la procedura precedentemente stabilita. Ovviamente, un ridotto contenuto di stagno ha diminuito la capacità specifica, ma in compenso si è raggiunta un'elevata stabilità al ciclaggio. La sintesi del composito SnO_2 /RGO può essere brevemente descritta come segue:

- 500 mg di Grafene Ossido (GO) NanolInnova sono dispersi in 50 ml di glicole di etilene (EG) per sonicazione fino alla formazione di una sospensione stabile. La stessa procedura è seguita per preparare una soluzione 1.5 g di acido poliacrilico (PAA) in EG e una soluzione di 343.81 mg $(C_6H_5)_2SnCl_2$ in EG;
- la soluzione di PAA è aggiunta alla soluzione di GO goccia a goccia e lasciata sonicare per due ore;
- la soluzione di $(C_6H_5)_2SnCl_2$ è aggiunta lentamente goccia a goccia alla sospensione di GO/PAA sotto vigorosa agitazione. La miscela risultante è sonicata per due ore;
- la miscela di reazione è posta in un forno a microonde e irradiata con una potenza di 900 W per 15 minuti sotto agitazione;
- il solido nero che si forma è separato dalla soluzione residua per filtrazione, lavato con etanolo per tre volte e seccato in aria a 50° C;
- il solido è trattato in forno a 800 °C per 2 h in atmosfera Ar:H₂ (95:5%) e lasciato raffreddare spontaneamente a temperatura ambiente.

Quindi, in sintesi, le proporzioni utilizzate sono le seguenti :

- 1) Sn:C=3:10 2) GO:PAA=1:3

Il contenuto di Sn del composito è stato stimato tramite TGA, Figura 10. L'analisi è stata eseguita in aria nel range di temperatura 25-850 °C con una rampa di temperatura di 5°C min⁻¹. Il rapporto SnO₂:C è di circa 10:90 in peso. Il contenuto di Sn nel composito è minore rispetto a quello previsto. Molto probabilmente parte dello Sn è andato perso durante la sintesi.

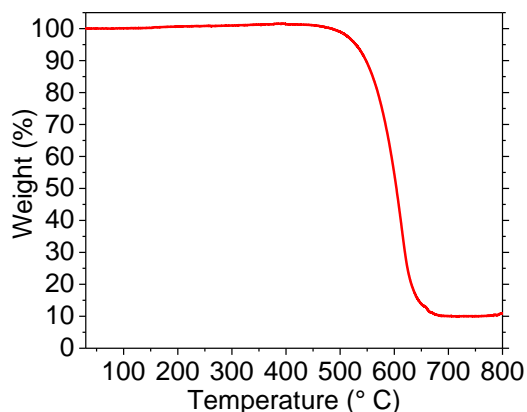


Figura 10. TGA del composito SnO₂/RGO.

Il composito è stato poi caratterizzato elettrochimicamente. Gli elettrodi sono stati preparati mescolando 80 % del composito, 10 % di Super P e 10% di binder (PVdF) in N-metilpirrolidone (NM2P), formando uno *slurry*, che poi è stato steso su un foglio di rame con la tecnica 'Doctor Blade'. Gli elettrodi ottenuti sono stati pressati fino ad ottenere uno spessore uniforme di circa 40 µm. Il loading del materiale attivo è di circa 0.5 mgcm⁻². Gli elettrodi ottenuti sono stati testati utilizzando celle a tre elettrodi, tipo Swagelok®, dove l'elettrodo di riferimento e il contro elettrodo sono costituiti da Li metallico, l'elettrolita utilizzato è una soluzione 1M di LiPF₆ in una miscela 1:1 (in peso) di EC e DMC (LP30 – Merck®) e il separatore è un disco di fibra di vetro Whatman GF/D. I cicli galvanostatici sono stati eseguiti alla corrente di 500 mA g⁻¹ calcolata sulla base del peso del materiale attivo, escludendo quindi il contributo del binder e del Super P, nel range di potenziale 0.005 V – 2 V vs. Li⁺/Li.

Data la percentuale di SnO₂, assumendo la formazione di Li_{4.4}Sn, ovvero assumendo che tutto lo Sn reagisca completamente con il Li e che la restante parte carboniosa, formata da grafene e "soft carbon" prodotto dalla combustione del PAA, abbia una capacità pari alla grafite, si potrebbe calcolare la capacità specifica teorica del composito, secondo l'equazione:

$$C_{teorica} = C_{Sn} * \%_{massa \text{ di } SnO_2} + C_{Grafite} * \%_{massa \text{ di } CO_2} = 991 * 0.1 + 372 * 0.9 = 433 \text{ mAhg}^{-1}$$

Il valore ottenuto sperimentalmente è in accordo con il valore calcolato, Figura 11.

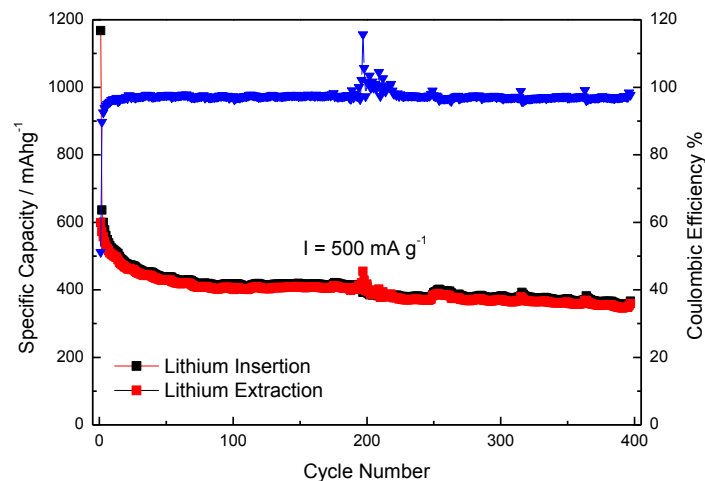


Figura 11. Capacità vs. numero di cicli dell'elettrodo SnO₂/RGO a I = 500 mA g⁻¹.

In Figura 11 è presentata l'evoluzione della capacità specifica a 500 mA g⁻¹ in funzione del numero di cicli. La capacità specifica calcolata alla prima inserzione di Li è molto alta, circa 1200 mAhg⁻¹. Questo valore molto alto è dovuto a processi irreversibili, quali decomposizione dell'elettrolita, riduzione dello SnO₂ a Sn, e formazione del SEI [11]. Questi fenomeni, principalmente irreversibili, causano una perdita di capacità irreversibile del 45%. La perdita di capacità interessa l'elettrodo fino al ciclo 50 circa, fino al quale la capacità mantenuta è pari al 69% di quella iniziale, cioè durante i primi 50 cicli si ha una ulteriore perdita di capacità del 31%. La capacità poi assume un valore stabile di circa 430 mAhg⁻¹, valore pari a quello teorico, che viene mantenuto fino al ciclo 200. Come si può evincere dal grafico, dopo 200 cicli l'elettrodo mostra dei segni di instabilità. Probabilmente questo fenomeno non è da ascrivere alla rottura dell'elettrodo stesso con conseguente perdita di materiale attivo, ma piuttosto alla rottura del SEI e alla sua conseguente riformazione, poiché dopo pochi cicli l'elettrodo riprende a ciclare come prima, mostrando un'elevata capacità reversibile di circa 386 mAhg⁻¹, pari al 94% della capacità prima della rottura del SEI.

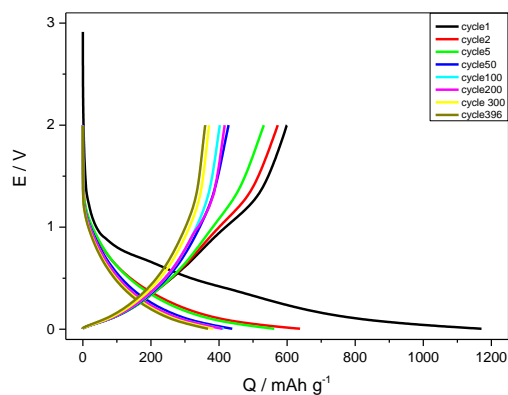


Figura 12. Profili galvanostatici per i cicli a I = 500 mA g⁻¹ dell'elettrodo SnO₂/RGO..

I fenomeni che avvengono durante i cicli descritti precedentemente, sono più chiaramente visibili nella Figura 12. La prima inserzione è caratterizzata da un'elevata capacità irreversibile. La perdita di capacità interessa soprattutto i primi cicli, poi dal ciclo 50 l'elettrodo sembra aver raggiunto una relativa stabilità e il

profilo rimane pressoché costante fino al ciclo 200. Le curve non presentano plateau evidenti, ma risultano piuttosto “featureless”. Questo è dovuto principalmente al fatto che la quantità di metallo è molto bassa, e il carbone presente è di natura amorfa. Per meglio capire quali sono i fenomeni che contribuiscono alla capacità dell’elettrodo, sono state calcolate le analisi differenziali dei profili galvanostatici, Figura 13.

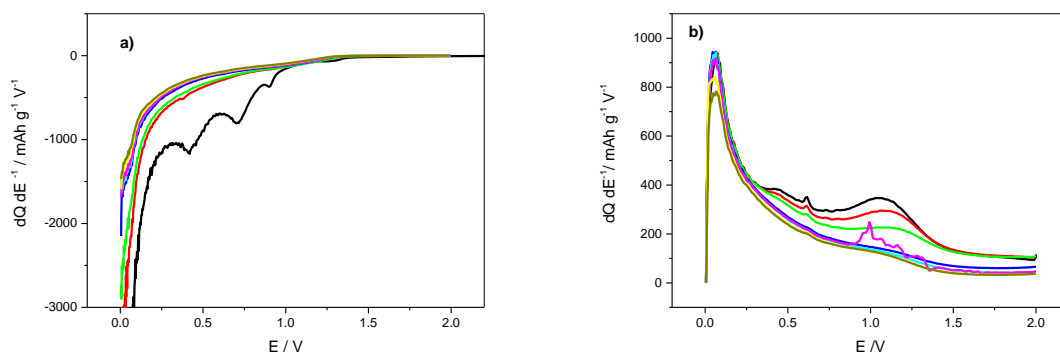
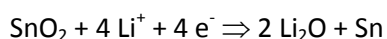


Figura 13. Analisi differenziale dei profili di potenziale per cicli a $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$ dell’elettrodo RGO/Sn-1, in riduzione (a) e ossidazione (b).

In Figura 13a è visibile un picco a circa 0,8 V che si riferisce formazione del SEI e alla riduzione di SnO_2 a Sn. I picchi larghi tra 0,5 V e 0,8 V sono probabilmente correlati a processi di formazione di leghe Li-Sn [4]. Questi picchi sembrano scomparire già dal secondo ciclo. In realtà possiamo dedurre che questi picchi, piuttosto che scomparire siano parzialmente coperti dal profilo riferito all’inserzione-deinserzione del Li nella matrice carboniosa. Infatti l’inserzione del Li all’interno di “soft carbon” normalmente dà luogo a un profilo continuo, con una “spalla” particolarmente intensa intorno a 0 V. Data la scarsa concentrazione di Sn, e quindi una bassa intensità dei picchi dovuti alle leghe, è facile aspettarsi un “overlapping” dei picchi di Sn, che risultano così non più visibili. In ossidazione al contrario, i picchi sono ancora visibili, almeno fino al 5° ciclo, Figura 13b. Come detto prima, il composito raggiunge una stabilità al ciclo 50, come dimostrato dai profili delle curve, che risultano essere praticamente sovrapponibili dal ciclo 50 in poi. Interessante notare nelle curve di ossidazione il picco a 1 V circa dovuto alla reazione in Eq. 3, parzialmente reversibile [18]:



Nel ciclo 200 invece, come accennato precedentemente, è probabile che avvenga la rottura del SEI o in generale qualche fenomeno che risulta in picchi scomposti intorno a 1V in ossidazione. Cicli 300 e 396 invece hanno un profilo perfettamente sovrapponibile al ciclo 50, dimostrando ancora l’elevata stabilità dell’anodo.

2.3 Sintesi e Caratterizzazione di Anodi Compositi contenenti Sn_xSb_y /Grafene (SnSb/RGO) come materiale attivo a PAA come legante

Il composito SnSb/RGO è stato preparato secondo la seguente procedura:

- 250 mg di GO sono stati dispersi in circa 100 ml di Etilen Glicole e sonicati a temperatura ambiente per 2 h in modo da ottenere una dispersione omogenea. Contemporaneamente 1 g di PAA (Mw = 2000) è stato sciolto in 25 ml di EG sotto agitazione magnetica alla temperatura di 50 °C. La soluzione di PAA è stata poi aggiunta alla dispersione di GO e la miscela è stata sonicata per 3 h. Poi 1.6 g di $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ e 0.6 g di SbCl_3 sono stati disciolti in 40 ml di EG. La soluzione è stata poi aggiunta goccia a goccia a quella di GO funzionalizzato e sonicata per 2 h. È stato poi effettuato il primo step di riduzione con le microonde a 900 W di potenza per 15 minuti. La soluzione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e sono stati aggiunti 1.6g di NaH_2PO_2 come agente riducente. La soluzione ottenuta è stata sonicata ulteriormente per 1 h e posta nuovamente in

forno a microonde a 900 W di potenza per 7 minuti. Il materiale di colore nero ottenuto è stato filtrato sotto vuoto (Isopore Membrane Filter, Millipore, USA), lavato con 80 ml di etanolo e seccato in stufa a 50 °C per 4 h. Il secondo step di riduzione è stato effettuato in forno a 800 °C per 2h in atmosfera di Ar:H₂ 95:5.

Il composito è stato caratterizzato utilizzando Spettroscopia IR, diffrazione XRD, analisi termogravimetrica (TGA) ed è stata effettuata l'analisi morfologica della superficie attraverso Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), come mostrato in Figura 14a,b,c,d,e rispettivamente.

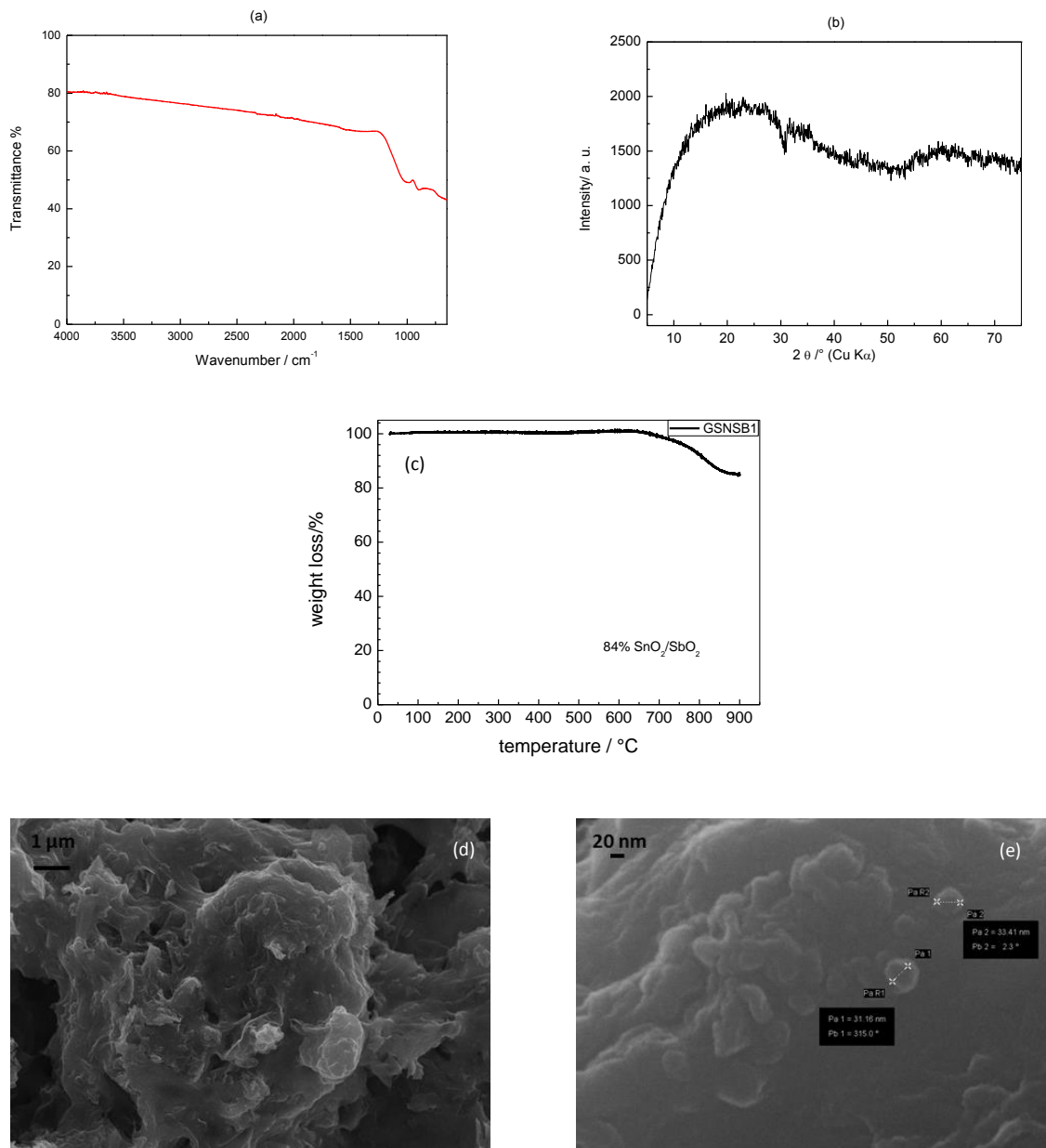


Figura 14. Caratterizzazione Strutturale e Morfologica del Composito SnSb/RGO: (a) FTIR; (b) XRD; (c) TGA; (d),(e) SEM.

Come è possibile vedere dallo spettro IR riportato in Figura 14a, l'assenza di bande dovute a gruppi funzionali testimonia l'avvenuta riduzione della matrice di GO funzionalizzato in RGO; dall'analisi del pattern XRD riportato in Figura 14b, è presente un segnale largo senza picchi relativi a fasi distinguibili. L'analisi TGA in Figura 14c rivela la presenza di un contenuto molto elevato di Sn_xSb_y, superiore all'80%. Dalle micrografie SEM riportate in Figura 14d,e sono distinguibili nanoparticelle dell'ordine di grandezza di decine di nanometri integrate nella matrice carboniosa di RGO.

Gli elettrodi sono stati preparati utilizzando binder PAA, seguendo una procedura analoga a quella del composito Si/RGO :

Il materiale attivo (polvere SnSb/RGO), l'agente conduttivo (SuperP - Timcal®) e il binder Acido Poliaccrilico ($M_w = 100000$ - dispersione al 35% in peso in H_2O – Sigma-Aldrich®), rispettivamente in rapporto 70 : 10 : 20. Il solvente usato è stato Etanolo (Sigma-Aldrich®). Il binder ed il solvente sono stati miscelati e lasciati in agitazione magnetica per permettere la completa dissoluzione del binder, mentre le polveri di nanocomposito ed agente conduttivo sono state macinate finemente in un mortaio d'agata per 20 minuti e aggiunte alla soluzione di binder. La sospensione è stata lasciata in agitazione per 8 h. Lo slurry è stato poi stratificato su foglio di alluminio tramite Doctor-Blade a 100 μm di spessore e lasciato asciugare su piastra riscaldata a 70 °C per 2 h. Elettrodi da 9 mm di diametro sono stati tagliati, pesati e seccati a 120 °C sotto vuoto per 8 h, poi trasferiti in glove-box in atmosfera di Ar. Per i test elettrochimici sono state utilizzate celle a tre elettrodi tipo Swagelok® con corpo in polipropilene, Litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. L'elettrolita usato è $LiPF_6$ 1 M in EC:DMC 1:1 con aggiunta di 2% di Vinilene Carbonato (VC) come additivo (Solvionic®). I test elettrochimici eseguiti sono state ciclagioni galvanostatiche su piattaforma VMP2 di Bio-Logic®.

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata sottoponendo la cella a 100 cicli galvanostatici ad una densità di corrente di 500 $mA g^{-1}$ come è possibile vedere in Figura 15.

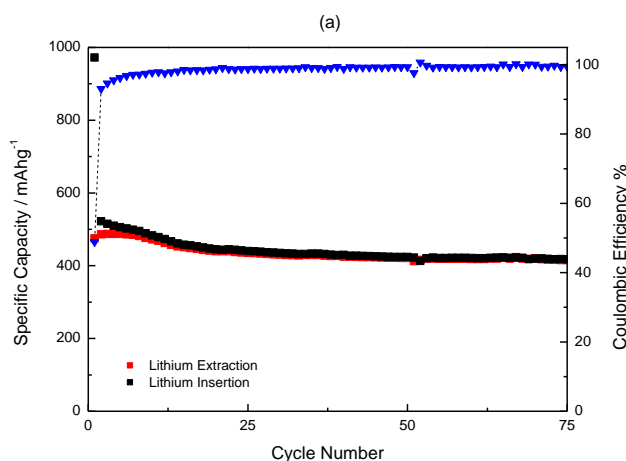


Figura 15. Cella SnSb/RGO: Capacità vs. numero dei cicli a $I=500 mA g^{-1}$

Come è osservabile dai cicli galvanostatici (Loading = 0.85 $mg cm^{-2}$) riportati in Figura 15, si ha una capacità irreversibile di 490 $mAhg^{-1}$ durante la prima scarica, dovuta principalmente ai processi relativi alla formazione dello strato di passivazione. Successivamente la capacità specifica, da un valore di circa 500 $mAhg^{-1}$ si stabilizza rapidamente ad un valore prossimo alle 420 $mAhg^{-1}$ con efficienze superiori al 99%.

3 Conclusioni

Le ricerche descritte evidenziano alcuni progressi nel campo della ricerca su anodi in lega a base di compositi grafene/metallo:

- Per quanto riguarda il materiale composito Si/RGO, rispetto al report Rds/2013/237 [4] e ai risultati pubblicati in [12], si è fatto utilizzo di un elettrolita reperibile commercialmente, contenente 2% in peso di vinilene carbonato (VC), rispetto a quello ottenuto in laboratorio mediante aggiunta di 5% in peso di VC. L'utilizzo di un elettrolita preformulato, contenente una minore quantità di VC, è una strategia che permette potenzialmente di contenere i costi, e allo stesso garantisce capacità superiori e più stabili (al 50° ciclo 1020 $mAhg^{-1}$ in presenza di 2% VC contro 950 $mAhg^{-1}$ in presenza di 5% VC, al 100° ciclo 950 $mAhg^{-1}$ con 2% VC contro 810 $mAhg^{-1}$ con 5% VC [12]).

- È stato possibile ciclare l'elettrodo a correnti più elevate (1A/g), ottenendo capacità reversibili che crescono da un valore iniziale di circa 800 mAhg⁻¹ fino a circa 920 mAhg⁻¹ dopo 100 cicli. In queste condizioni di corrente si osservano però dei valori anomali di capacità in carica che denotano una certa instabilità dell'elettrodo. Questa instabilità è da attribuirsi all'interfase elettrodo/elettrolita, che si rompe e riforma durante l'ossidazione dell'elettrodo, piuttosto che a problemi di stabilità del materiale attivo. Infatti, non si osservano i picchi della fase cristallina che normalmente portano alla disgregazione dell'elettrodo, e la capacità rimane costante (anzi tende a crescere) confermando che non ci sono perdite di materiale attivo.
- L'utilizzo di un binder PAA a maggior peso molecolare (450000 vs 100000) si traduce in una minore capacità irreversibile (dell'ordine dei 600 mAhg⁻¹) e una maggiore capacità reversibile iniziale (tra 1000 e 1200 mAhg⁻¹ nelle due celle analizzate). Questi risultati possono essere attribuiti ad un maggior contenimento delle variazioni di volume a carico dell'alloying Li-Si e ad una stabilizzazione dell'interfaccia. Per quanto riguarda l'efficienza, si osservano invece risultati peggiori, con una perdita di circa il 17% dopo 100 cicli a 1C. Questo risultato indica che probabilmente la struttura del PAA ad altissimo peso molecolare è meno stabile alla ciclazione (probabilmente per fenomeni di degradazione del polimero), portando così a una progressiva perdita di materiale attivo.
- Per quanto riguarda l'anodo composito SnO₂/RGO, è stato sintetizzato un materiale composito a contenuto di SnO₂ relativamente basso (SnO₂:C 10:90). Il minore contenuto di SnO₂ si traduce in una capacità reversibile più bassa. Infatti, a I = 500 mA g⁻¹, si ottiene una capacità stabile pari a 400 mAhg⁻¹ vs. il valore di 500 mAhg⁻¹ riportato in [4]. Il basso contenuto di metallo permette però di ottenere una maggiore stabilità, con efficienza prossima al 100% e capacità praticamente costante per 400 cicli.
- Per quanto riguarda l'anodo composito SnSb/RGO, la sostituzione del binder PVDF, utilizzato per gli esperimenti riportati in [4], con binder PAA ha comportato un notevole aumento di stabilità. Infatti, ciclando entrambi gli elettrodi a I = 500 mA g⁻¹, la capacità iniziale è paragonabile e pari a circa 500 mAhg⁻¹ (cfr. Fig. 20 in Ref. [4]). Nel caso dell'elettrodo contenente binder PVdF, la capacità scende però rapidamente, arrivando a circa 200 mAhg⁻¹ dopo 75 cicli, mentre si mantiene stabile a circa 400 mAhg⁻¹ nel caso dell'elettrodo contenente binder PAA.

In base ai risultati ottenuti, ulteriori sviluppi della ricerca possono riguardare:

- Utilizzo di binder PAA anche per anodi compositi SnO₂/RGO e verifica dell'efficienza.
- Ottimizzazione del tipo e del contenuto di binder PAA, e studio di eventuali processi di degradazione a suo carico mediante analisi spettroscopica o cromatografica di elettrolita prelevato da celle ciclatae.
- Ottimizzazione del contenuto di Si o SnO₂ nei materiali compositi, al fine di trovare il miglior compromesso tra capacità ed efficienza.
- Ottimizzazione della sintesi di SnSb/RGO, al fine di valutare l'effetto di una eventuale diminuzione del contenuto di Sn_xSb_y sulla stabilità dell'elettrodo.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, J. Power Sources, 257 (2014) 421-443.
- [2] C. Liang, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, M. Yan, J. Alloys Compd., 575 (2013) 246-256.
- [3] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, Chem. Soc. Rev., 39 (2010) 3115-3141.
- [4] A. Birrozzi, F. Maroni, G. Carbonari, R. Tossici, F. Nobili, R. Marassi, Ricerca di materiali anodici per batterie litio ione operanti in elettroliti organici convenzionali di elevata energia, Report di Ricerca di Sistema Elettrico, ENEA, 2013, RdS/2013/237.
- [5] R. Marassi, F. Nobili, R. Tossici, M. Marinaro, A. Birrozzi, R. Raccichini, Ricerca di materiali anodici per batterie litio ione operanti in elettroliti organici convenzionali di più elevata energia rispetto a quelle sul mercato, Report di Ricerca di Sistema Elettrico, ENEA, 2012, RdS/2012/236.
- [6] M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochimica Acta, 45 (1999) 31-50.
- [7] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat Mater, 6 (2007) 183-191.
- [8] D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks, J. Power Sources, 196 (2011) 4873-4885.
- [9] C.N.R. Rao, K. Biswas, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, J. Mater. Chem., 19 (2009) 2457-2469.
- [10] Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, Nano Energy, 1 (2012) 107-131.
- [11] A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, Electrochimica Acta, 137 (2014) 228-234.
- [12] F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili, J. Power Sources, 269 (2014) 873-882.
- [13] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, Langmuir 24 (2008) 10560.
- [14] P. Wang, Y. Zhai, D. Wang, S. Dong, Nanoscale 3 (2011) 1640.
- [15] M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Ohzuku., J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A417.
- [16] L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 11027.
- [17] M.N. Obrovac, L. Chistensen, Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) A93.
- [18] P. Lian, J. Wang, D. Cai, L. Ding, Q. Jia, H. Wang, Electrochimica Acta, 116 (2014) 103-110.

5 Abbreviazioni ed acronimi

RGO	<i>reduced graphene oxide</i> , ossido di grafene ridotto
GO	<i>graphene oxide</i> , ossido di grafene
PVdF	poli-viniliden fluoruro
PAA	Acido poliacrilico
VC	Vinilene Carbonato
EC	Etilen Carbonato
DMC	Dimetil Carbonato
NM2P	N-metil-2-pirrolidone
TGA	analisi termogravimetrica
XRD	diffrazione di raggi X
FTIR	spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
SEM	microscopia elettronica a scansione
SEM	microscopia elettronica a trasmissione
GC	ciclazioni galvanostatiche
SEI	solid electrolyte interphase
EIS	spettroscopia elettrochimica di impedenza

Allegato- Curriculum Università di Camerino (UNICAM)

Personale

Il gruppo di ricerca dell'Università di Camerino (UNICAM) è costituito da tre strutturati
R. Marassi (Professore Ordinario fino al 2009, poi Professore Emerito)
F. Nobili (Ricercatore Confermato)
R. Tossici (Ricercatore Confermato)
3 Studenti di Dottorato.

Esperienze del Gruppo di Ricerca

Elettrochimica, elettro-analitica, spettro-elettrochimica applicate a batterie Litio-ione e celle a combustibile.

Strumentazioni di laboratorio

Dry-box. Due multicanali tipo VMP. Forni ad atmosfera controllata, vari potenziostati-galvanostati singoli. Camere ambientali, Stazioni prova celle a combustibile. Spettrofotometri.

Pubblicazioni ultimi cinque anni

- 1) A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, "High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries". *El. Acta* 137 (2014) 228-234.
- 2) F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili (2014). Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 269, p. 873-882
- 3) M. Marinaro, F. Nobili, A. Birrozzi, S.K. Eswara Moorthy, U. Kaiserb, R. Tossici, R. Marassi, "Improved low-temperature electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂ composite anodes for Li-ion batteries", *E. Acta* 109 (2013) 207-21.
- 4) F. Nobili, I. Meschini, M. Mancini, R. Tossici, R. Marassi, F. Croce, "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior", *El. Acta* 107 (2013) 85-92.
- 5) I. Meschini, F. Nobili, M. Mancini, R. Marassi, R. Tossici, A. Savoini, M.L. Focarete, F. Croce, "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium batteries", *J. Power Sources* 226 (2013) 241-248.
- 6) M. Marinaro, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, "Microwave-assisted synthesis of carbon (Super-P) supported copper nanoparticles as conductive agent for Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Lithium-ion batteries", *El. Acta* 89 (2013) 555-560.
- 7) M. Marinaro, M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, L. Damen, R. Marassi, "A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 222 (2013) 66-71.
- 8) A. Moretti, G.-T. Kim, D. Bresser, K. Renger, E. Paillard, R. Marassi, M. Winter, S. Passerini, "Investigation of different binding agents for nanocrystalline anatase TiO₂ anodes and its application in a novel, green lithium-ion battery", *J. Power Sources* 221 (2013) 419-426.
- 9) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, L. Tabassan, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, "Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for Lithium ion batteries prepared with anatase TiO₂ and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder", *El. Acta* 85 (2012) 566-571.
- 10) L. Tabassam, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural study of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *J. Power Sources* 213 (2012) 287-295.
- 11) M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural Studies of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *Journal Power Sources* 313(2012) 287-295.

- 12) G. Greco, A. Witkowska, M. Minicucci, L. Olivi, E. Principi, S. Dsoke, A. Moretti, R. Marassi, A. Di Cicco, "Local ordering changes in Pt-Co nanocatalyst induced by fuel cell working conditions", *J. Phys. Chem. C*, 116(2012) 12791-12802.
- 13) F. Nobili, M. Mancini, P. Stallworth, F. Croce, F. Greenbaum, R. Marassi, "Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior", *J. Power Sources* 198(2012)243-250
- 14) F. Nobili, F. Croce, R. Tossici, I. Meschini, P. Reale, R. Marassi, "Sol-gel synthesis and electrochemical characterization of Mg/Zr-doped LiCoO₂ cathodes for Lithium batteries", *J. Power Sources* 197(2012)276-284.
- 15) S. Dsoke, A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, P. Mignini, P. J. Kulesza, R. Marassi, "Rotating disk electrode study of Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ as mesoporous support for Pt nanoparticles for PEM fuel cell electrodes", *J. Power Sources* 196 (2011) 10591-10600.
- 16) M. Marinaro, M. Pfanzettl, P. Kubiak, R. Marassi, M. Wohlfahrt-Meherens, "Low temperature behavior of TiO₂ rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 196(2011)9825-9829.
- 17) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, "High performance, environmental friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose", *J. Power Sources* 196(2011)9665-9871.
- 18) S. Dsoke, A. Moretti, A. Giuli, R. Marassi, "Rotating disk electrode studies of Pt-Co-Cs_{2.5}H_{0.5} PW₁₂O₄₀ Composite electrodes towards oxygen reduction reaction, *International journal of Hydrogen Energy*" 36(2011)8098-8102.
- 19) A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, R. Marassi, P.J. Kulesza, "Nanostructured catalytic electrodes for low-temperature fuel cells: activation of reactive sites through modifications with ultra-thin films of metal oxo species", *ECS Transactions* 28(2010)89-100.
- 20) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, S. Dsoke, P. Barczuk, R. Marassi, J.P. Kulesza, *J. Electroanalytical Chemistry* 649(2010)238-247.
- 21) F. Nobili, M. Mancini, S. Dsoke, R. Tossici, R. Marassi, "Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 195(2010)7090-7097
- 22) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, R. Marassi, P.J. Kulesza, "Development of multifunctional catalyst for electrooxidation of ethanol", *ECS Transactions* 25(2010)147-154.
- 23) M. Mancini, P. Kubliak, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, "Mesoporous anatase TiO₂ electrodes modified by metal deposition: electrochemical characterization and high rate performances", *J. Electrochem. Soc.*, 157(2010)A164-170.