



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali anodici per batterie litio-ione di elevata energia

Mauro Pasquali, Gabriele Tarquini, Francesca Scaramuzzo



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

MATERIALI ANODICI PER BATTERIE LITIO-IONE DI ELEVATA ENERGIA

Mauro Pasquali, Gabriele Tarquini e Francesca Scaramuzzo (Dipartimento di Scienze di Base e Applicate all'Ingegneria - Università Sapienza di Roma)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Realizzazione e caratterizzazione di celle complete di taglia significativa

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali anodici per batterie litio-ione di elevata energia"

Responsabile scientifico ENEA: Pier Paolo Prosini

Responsabile scientifico Università Sapienza di Roma: Mauro Pasquali

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL TiO_2	5
2.1.1 <i>Sintesi del TiO_2 con morfologia nanotubica e struttura anatase</i>	5
2.1.2 <i>Caratterizzazione morfologica e strutturale del TiO_2</i>	7
2.1.3 <i>Caratterizzazione elettrochimica del TiO_2</i>	11
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ (LNMO)	16
2.2.1 <i>Preparazione dei campioni</i>	16
2.3 PREPARAZIONE DI UNA CELLA LITIO IONE UTILIZZANDO TiO_2 COME ANODO E $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ COME CATODO.....	19
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23

Sommario

L'attività svolta ha riguardato la produzione di materiali anodici a base di ossido di titanio (TiO_2), nelle quantità necessarie alla produzione di sistemi di taglia significativa, nonché la sua caratterizzazione morfologica, strutturale ed elettrochimica.

Le attività di ricerca di un materiale anodico alternativo a quello carbonioso, inserite nel Task a1, ed in prt nel Task a2, del PAR 2014 relativo a questo Progetto, hanno previsto alcune prove di batterie litio-ione ad alta energia specifica operanti con elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e sali di litio e come catodo $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Le attività hanno riguardato, quindi, la sintesi chimica e la caratterizzazione elettrochimica del TiO_2 .

Con questo materiale, dopo l'opportuna caratterizzazione strutturale e morfologica, sono stati realizzati elettrodi di composizione ottimizzata con i quali è stata fatta la caratterizzazione elettrochimica. Dapprima è stato studiato il loro comportamento in semi-celle con contro elettrodo di litio, quindi in configurazione di cella completa con un contro elettrodo di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ che è stato da noi sintetizzato all'interno dello stesso progetto.

La quantità di TiO_2 con morfologia nanotubica e con struttura anatase, prodotta è stata di 1,5 grammi, la capacità ottenuta nella prima scarica a C/10 è di 205 mAh/g e il suo comportamento in batterie litio-ione con catodo di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ è soddisfacente.

1 Introduzione

La ricerca della sicurezza intrinseca delle batterie litio-ione spinge nella direzione di sostituire l'anodo carbonioso con materiali il cui processo d'intercalazione del Li^+ avvenga a potenziali di sicurezza. Gli svantaggi degli elettrodi carboniosi sono, oltre ad una elevata perdita della capacità iniziale, soprattutto un problema di sicurezza legato al potenziale d'intercalazione dello ione Li^+ , che nella grafite, è prossimo a quello di riduzione dell' Li^+ a litio metallico. Questo fatto comporta che, in una carica veloce della batteria litio ione, ci sia la possibilità che del litio metallico venga a formarsi sull'anodo carbonioso con possibilità di reazioni indesiderate tra il metallo alcalino e la soluzione elettrolitica o peggio ancora dei cortocircuiti interni. Tale problema diventa serio soprattutto quando si intenda produrre batterie litio ione di grossa taglia dove molte batterie sono collegate in serie.

Per evitare questi inconvenienti, hanno destato sempre più interesse ossidi di metalli di transizione come WO_3 , MoO_3 , e TiO_2 , [1-3].

È stato riportato recentemente che nanotubi e nanofili di TiO_2 , preparati mediante un processo idrotermale, abbiano una elevata capacità compresa tra i 200-300mAh/g a circa 1.6V vs. Li/Li^+ con una buona ciclabilità [4-9].

La capacità di stoccaggio del litio e le alte prestazioni degli elettrodi nanocristallini di TiO_2 anatasio sono fortemente dipendenti delle dimensioni delle particelle. L'uso di nanoparticelle negli elettrodi composti per le batterie al Li-ione hanno notevoli vantaggi cinetici dovuti alla riduzione della lunghezza di diffusione per l'inserimento di litio nella massa attiva, e anche vantaggi elettrici per la riduzione della resistenza al trasferimento di carica complessiva degli elettrodi. La sintesi del TiO_2 con morfologia nano-tubica ha acquistato importanza negli ultimi anni, infatti le caratteristiche delle particelle sintetizzate mostrano una forte dipendenza dal metodo di sintesi adottato. Vari metodi, come la precipitazione, sol-gel, emulsione, reazioni idrotermali, ecc, sono state impiegati per sintetizzare le nano-particelle di TiO_2 .

Il potenziale di 1.6 V vs. Li/Li^+ comporta una diminuzione del potenziale di cella della batteria litio ioni, e quindi della sua energia specifica. È per questo che come materiale catodico si utilizzano materiali che hanno un elevato potenziale d'intercalazione (4.5-5 V vs. Li/Li^+) come per esempio il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Infatti all'interno di questo progetto è stato sintetizzato anche $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ed è stato accoppiato al TiO_2 .

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e caratterizzazione del TiO_2

2.1.1 Sintesi del TiO_2 con morfologia nanotubica e struttura anatase

Da alcuni anni, nei nostri laboratori è stata messa a punto una tecnica elettrochimica di produzione di nanotubi di TiO_2 che consiste nell'ossidazione del Ti in bagni di anodizzazione con fluoruri, seguita da un trattamento termico di cristallizzazione. Tale materiale ha mostrato, tra le tante peculiarità, anche interessanti proprietà elettrochimiche [10-13]. In questo anno di attività ci siamo proposti di definire le quantità di TiO_2 prodotte con la nostra tecnica e soprattutto l'ottenimento di quantità sensibili che potessero consentire la preparazione di catodi utilizzando la tecnica di deposizione mediante uno slurry del composito (TiO_2 , carbone, binder) sul supporto di Al.

Ricordiamo brevemente le fasi della sintesi:

- *Pre-trattamento*: Le lastrine di Titanio vengono sottoposte ad un processo di lavaggio e decapaggio. Il lavaggio viene fatto con acqua e sapone assistito da ultrasuoni, le lastrine erano poi risciacquate in etanolo puro e poi asciugate sotto un flusso di azoto. Il decapaggio consiste nel trattamento con una soluzione di HF/HNO_3 in rapporto volumetrico di 1:3 e diluita 1:10 con acqua distillata, al fine di eliminare lo strato di ossido superficiale e le varie impurezze presenti.
- *Pre-anodizzazione*: I campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di pre-anodizzazione in modo tale da ottenere uno strato di ossido superficiale uniforme. A tale scopo, dopo il pretrattamento, la lastrina di titanio viene inserito in una cella a tre elettrodi (il Ti è l'anodo, il

contro elettrodo è costituito da una lamina di Pt, mentre il riferimento è un elettrodo di calomelano standard (SCE) contenente una soluzione di KOH 1M e sottoposto ad una elettrolisi galvanostatica usando una densità di corrente prefissata di 10 mA/cm² per tre minuti, mediante un generatore Solartron 1286.

- *Anodizzazione elettrochimica:* L'anodizzazione, e quindi la crescita dei nano-tubi di TiO₂, è stata effettuata utilizzando come bagno anodico una soluzione organica di glicole etilenico (EG) contenente 0.4% in peso di NH₄F e l'1% in peso di acqua.
- *Pre-trattamento termico:* I campioni, dopo l'anodizzazione sono stati sciacquati in alcool isopropilico per eliminare le tracce di glicol etilenico, acqua e fluoruro di ammonio. Le lastre venivano quindi lasciate per una notte in forno a 80-100 °C ad una pressione controllata di 0,7 bar.
- *Trattamento termico:* Le proprietà del TiO₂ dipendono dalla sua cristallinità e dalla sua morfologia. La titania presenta generalmente tre forme cristalline principali che sono l'anatasio, il rutilo e la brookite. Il trattamento termico serve a cristallizzare i nano-tubi, che si ottengono con il processo di anodizzazione in fase amorfa. in modo da poterne ottimizzare le prestazioni in cella. Da quanto riportato in letteratura e da quanto è stato osservato precedentemente, la struttura anatase è quella che si presta meglio per il processo d'intercalazione dello ione litio.

La cristallizzazione del TiO₂ nella forma anatase avviene a bassa temperatura, è la prima che si ottiene riscaldando le lastre anodizzate. Alla temperatura di 280°C, indipendentemente dal tipo di atmosfera, nel centro dei nano-tubi, inizia la formazione di anatase lasciando amorfa la parte più periferica. Aumentando la temperatura si favorisce la cristallizzazione che dall'interno si propaga verso l'esterno dei nano-tubi. A 530°C, in ambiente d'ossigeno, inizia anche la formazione del rutilo all'interfaccia nano-tubo/titanio metallico, tuttavia, questa crescita non influenza la cristallizzazione dei nano-tubi nella forma anatase che era già in atto. I dati in letteratura, che abbiamo verificato, stabiliscono un trattamento termico ottimale in ambiente di ossigeno puro secco non oltre 580°C al fine di evitare un'eccessiva crescita del rutilo che può provocare fratture dell'intero substrato di ossido di titanio dal supporto metallico.

I campioni da noi preparati sono stati sottoposti a rampe di temperatura di 1°C/min a partire dalla temperatura ambiente fino a tre temperature finali diverse: 500, 540 e 560 °C.

Una volta effettuata la rampa e raggiunta la temperatura finale il campione è stato mantenuto a temperatura costante per un'ora. Il forno veniva poi spento e lasciato raffreddare spontaneamente fino a riportarlo a temperatura ambiente.

Le piccole quantità di nanotubi di TiO₂ che si ottengono con un singolo elettrodo hanno spinto a progettare e realizzare una cella (Fig. 2.1.1) nella quale si potesse anodizzare contemporaneamente più lastre di titanio.



Figura 2.1.1. Foto della cella per l'anodizzazione contemporanea di 10 elettrodi di Ti

Al fine di ottimizzare il processo con questa nuova cella, senza però compromettere le prestazioni del materiale, si è agito sui parametri di anodizzazione e si è scelto di variare:

- Il potenziale di anodizzazione applicato;
- Tempo di anodizzazione;
- Temperatura di cristallizzazione per ottenere la fase anatase;
- Il tempo di trattamento termico.

Nello specifico sono stati preparati campioni anodizzati a 10V, 30V e 60V per 1, 2, e 4 ore. Come condizioni di cristallizzazione è stata scelta la temperatura di 580 °C, all'aria per 1 ora dopo aver eseguito una rampa di temperatura di 1°C/min a partire dalla temperatura ambiente fino, appunto, alla temperatura di 580°C.

2.1.2 Caratterizzazione morfologica e strutturale del TiO₂

Analisi morfologica

L'uso del più basso potenziale di anodizzazione (10 V) per un tempo di anodizzazione di 1 ora non hanno portato alla formazione di strutture tubolari, ma di nano-fili la cui lunghezza dipende dai tempi di anodizzazione (Fig. 2.1.2).

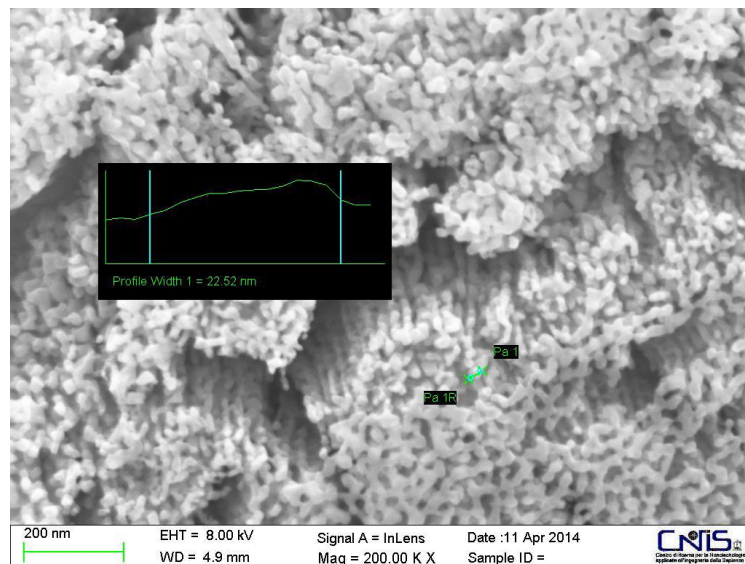


Figura 2.1.2. Foto SEM del campione di TiO₂ preparato a 10 V per 1h e successivo trattamento termico a 580 °C, all'aria per 1 ora

A voltaggi più alti (30 V e 60 V) si ha la formazione di strutture nanotubolari (Fig. 2.1.3 e 2.1.4) la cui lunghezza dipende anche in questo caso dal tempo di anodizzazione.

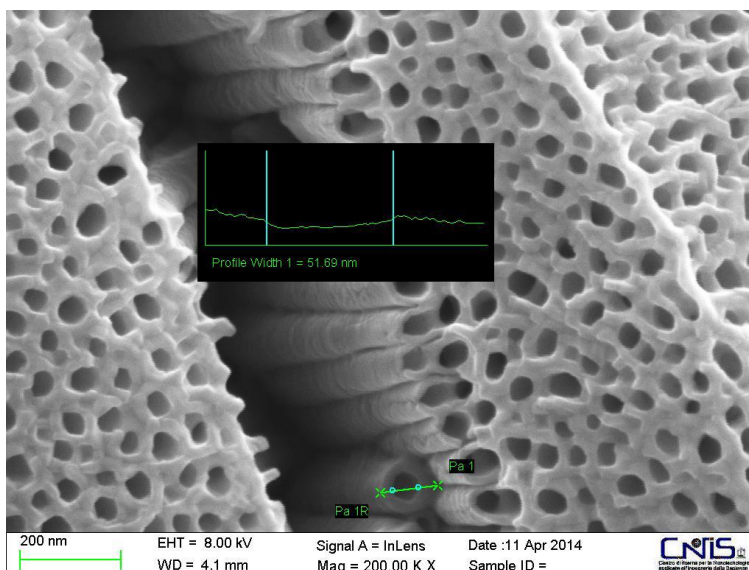


Figura 2.1.3. foto SEM del campione di TiO_2 preparato a 30 V per 1h e successivo trattamento termico a 580 °C, all'aria per 1 ora

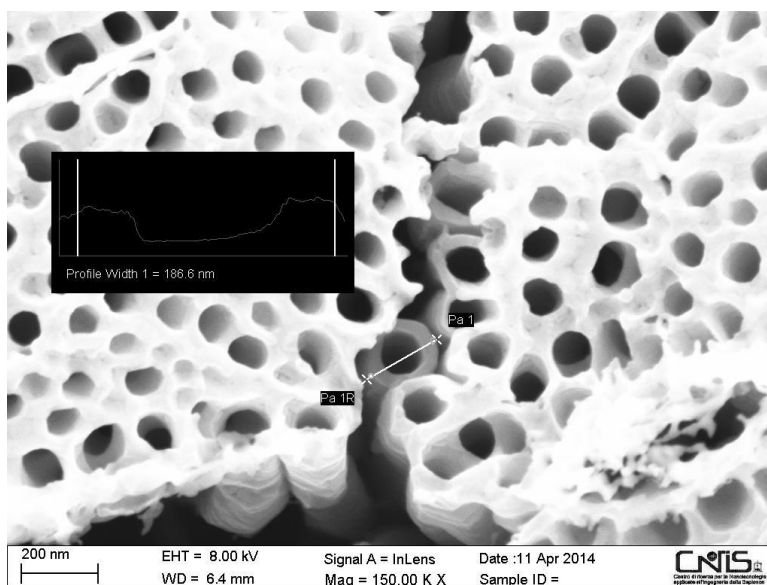


Figura 2.1. 4. Foto SEM del campione di TiO_2 preparato a 60 V per 1h e successivo trattamento termico a 580 °C, all'aria per 1 ora

Per quanto riguarda lo spessore delle strutture nanotubolari non sembra che varino in funzione del potenziale ma per i tempi di anodizzazione.

La foto SEM del campione anodizzato a 10 V per 4 ore (Figura 2.1.5) rivela, come detto sopra, che non si formano nano tubi ma nano fili la cui lunghezza, 477nm, è maggiore rispetto a quella dei nano fili ottenuti con il tempo di anodizzazione di 1 ora

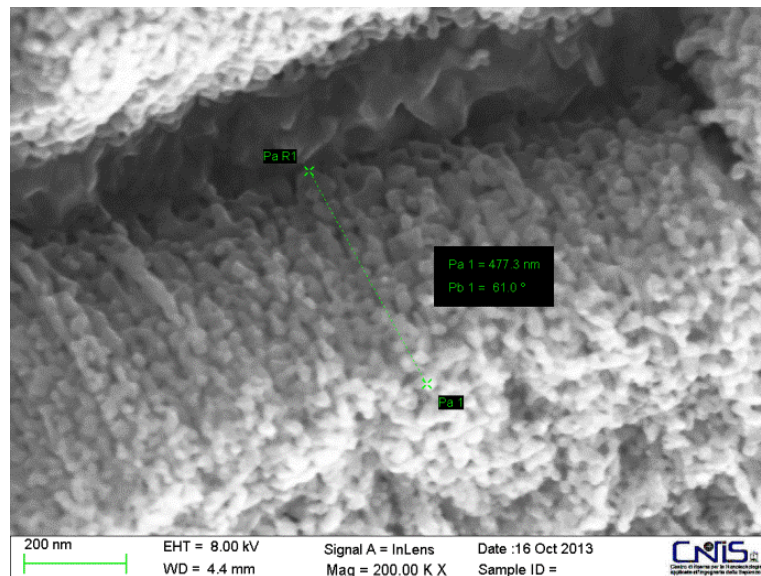


Figura 2.1.5. Foto SEM del campione di TiO_2 preparato a 10 V per 4h e successivo trattamento termico a 580 °C, all'aria per 1 ora

Le foto dei campioni preparati a 30 V (Fig. 2.1.6) e 60 V (Fig. 2.1.7) per 4 ore mostrano che, in superficie, i nano tubi diventano molto sottili e fragili.

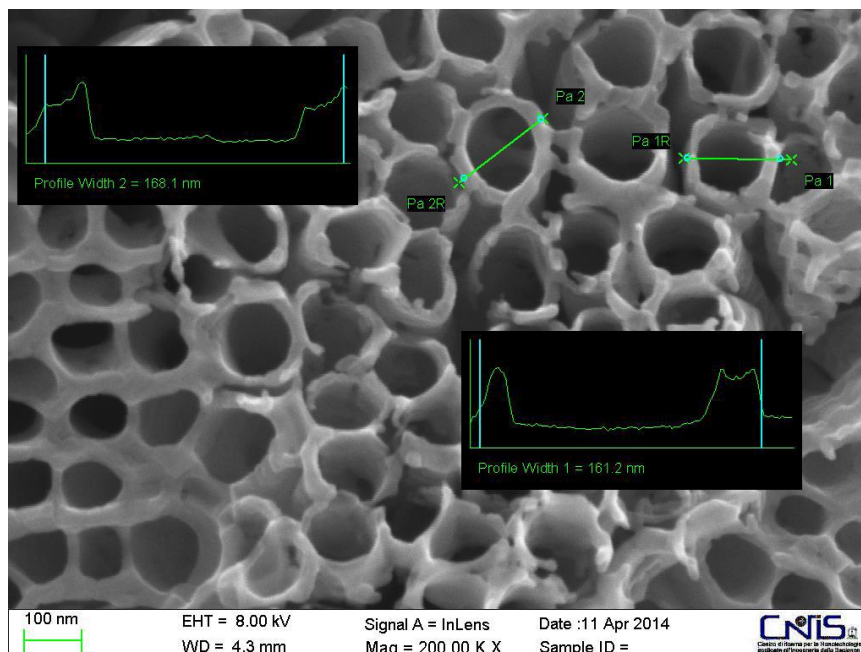


Figura 2.1.6. Foto SEM del campione di TiO_2 preparato a 30 V per 4h e successivo trattamento termico a 580 °C, all'aria per 1 ora

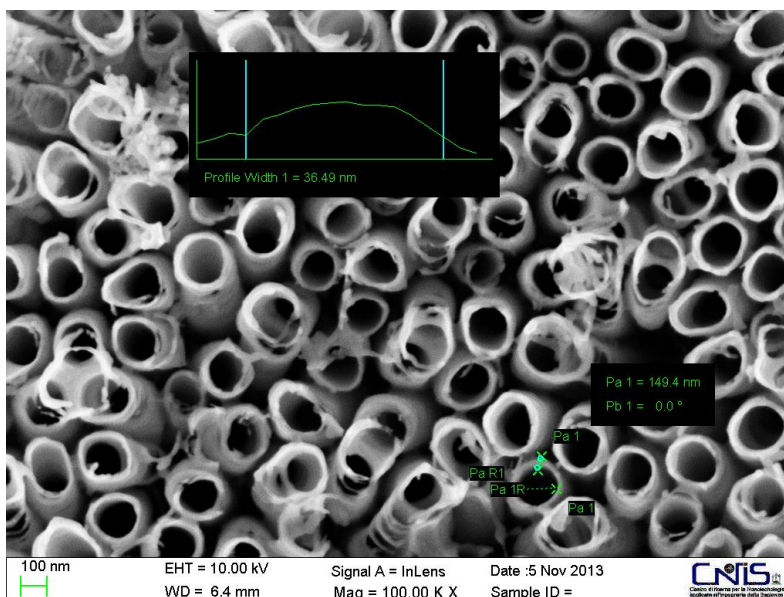


Figura 2.1.7. Foto SEM del campione di TiO₂ preparato a 60 V per 4h e successivo trattamento termico a 580 °C, all’aria per 1 ora

Analisi strutturale

I diffrattogrammi (Fig. 2.1.8 e 2.1.9) mostrano, che la struttura rutilo si forma a temperatura superiore a 540 °C.

Nella figura 2.1.8 i picchi sono contrassegnati con un pallino verde quelli relativi al Ti metallico con un asterisco quello relativo al rutilo e le linee rosse sono i riflessi dell’anatase presi dalla letteratura.

Nella figura 2.1.9 sono stati sovrapposti gli XRD di due campioni preparati a 60 V per 4 ore ma a differenti condizioni di cristallizzazione. Come si può vedere non c’è una grossa differenza come quantità delle due fasi ma si ha un miglioramento della cristallinità.

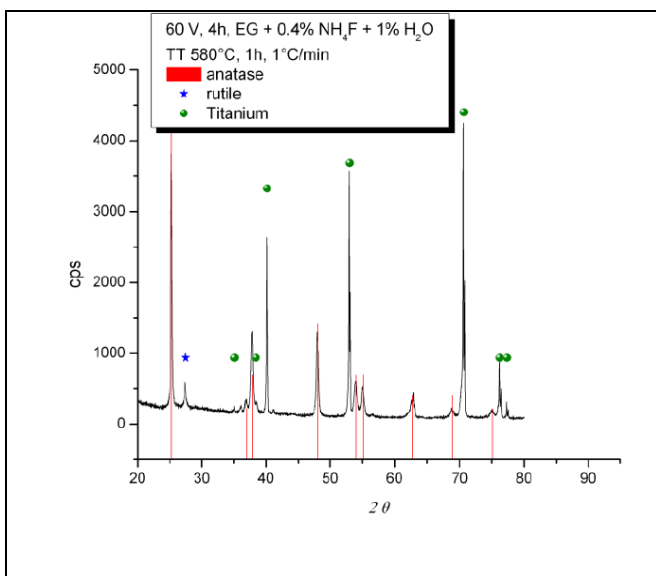


Figura 2.1.8. XRD per un campione anodizzato a 60V per 4h, dopo ricottura a 580 °C per 1h. Vengono visualizzati anche picchi caratteristici per la fase anatasio (barre rosse), fase rutilo (stella blu) e del titanio metallico (sfere verdi).

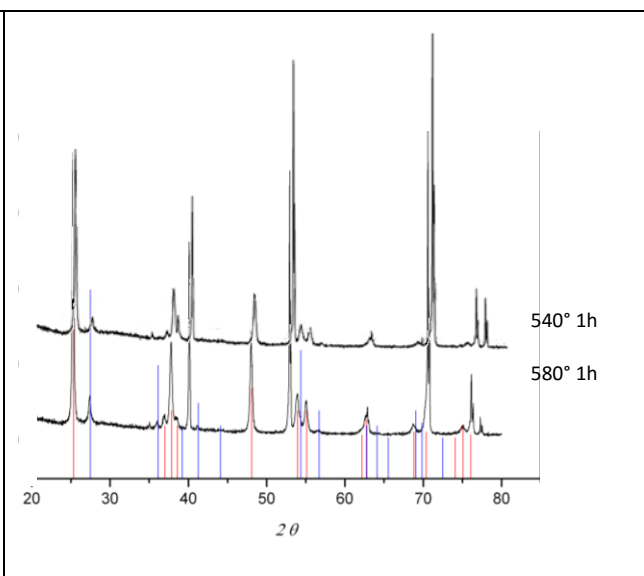


Figura 2.1.9. Sovrapposizione e confronto di spettri di campioni (ottenuti a 60V per 4h) trattati a due temperature differenti: le linee blu sono del rutilo e le linee rosse dell’anatase

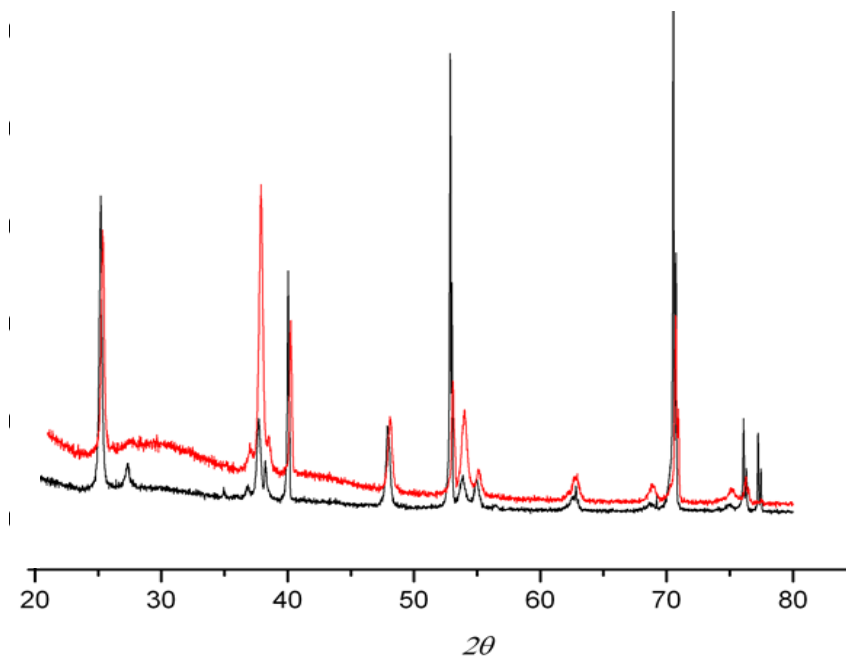


Figura 2.1.10. Sovrapposizione di spettri di campioni trattati a 540 °C per 1 ora linea nera e per 2 ore linea rossa

Nella figura 2.1.10 sono stati sovrapposti i diffrattogrammi di due campioni preparati a 60 V per 4 ore ma con differenti trattamenti termici. Come si può vedere l'aumento del tempo di cristallizzazione provoca un peggioramento della cristallinità del materiale.

2.1.3 Caratterizzazione elettrochimica del TiO₂

Le prove elettrochimiche sono state condotte da prima utilizzando direttamente le lastre di titanio ricoperte dal TiO₂, successivamente, i nanotubi di TiO₂ sono stati asportati dalla lastrina di Ti e con la polvere sono stati preparati dei compositi seguendo una procedura standad del laboratorio.

Per quanto riguarda le prove sulle lastre di titanio ricoperte dal TiO₂, si riportano i risultati ottenuti con il campione relativo alla sintesi a 60 V per 2 ore e un trattamento termico a 580 °C per 1 ora.

La scelta è stata guidata verso questa tipologia di sintesi (60 V - 2 ore) solo perché per queste condizioni è stato fatto uno studio sulle quantità di ossido di titanio formato nelle singole preparazioni.

Nella Figura 2.1.11 sono stati riportati i valori della capacità in carica e scarica di una cinquantina di cicli ottenuti in condizioni differenti: si parte con C/4 e progressivamente si aumenta il "rate" di ciclazione. Come si può vedere dalla figura dopo dieci cicli l'efficienza coulombica è praticamente uguale a 1.

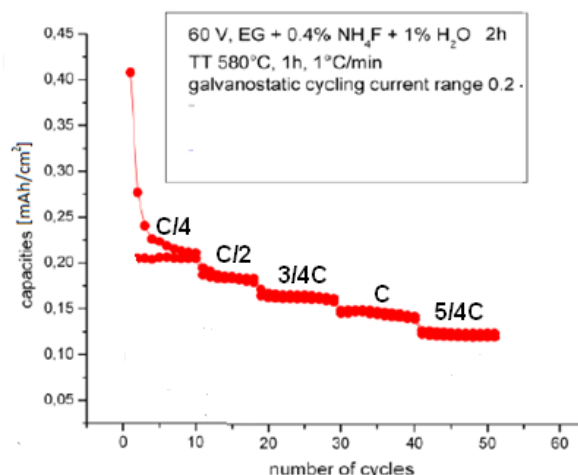


Figura 2.1.11. Capacità in funzione del numero di cicli a vari “rate” C/4, C/2, 3/4C, C e 5/4C.

In base a misure statistiche della quantità di TiO₂ prodotto per cm² in queste condizioni, il cui valore medio risulta di 2.2 mg/cm², i valori di C rate e di capacità specifica sono descritti in Tabella 1:

Tabella 1. Capacità ottenuta a diversi C rate

96 mAh/g	C/4
87 mAh/g	C/2
78 mAh/g	3/4C
69 mAh/g	C
60 mAh/g	5/4C

Questi risultati sono in linea con quelli riportati in letteratura per elettrodi senza carbone.

Passando alla cella multipla, al fine di ottenere delle quantità significative di polvere di TiO₂, si è dovuto ridurre il potenziale di anodizzazione, perché la corrente che attraversava la cella era troppo alta per il potenziostato utilizzato. È stato quindi scelto il potenziale di 30 V per 2 ore e un trattamento termico a 580 °C per 1 ora. Con queste condizioni e ripetendo più volte il processo di anodizzazione dei 10 elettrodi di Ti, sono stati preparati 1.5 grammi di polvere di TiO₂ con morfologia nanotubica e struttura anatase.

La preparazione del materiale catodico è stata fatta secondo una procedura standard del laboratorio:

Il materiale attivo TiO₂ e il carbone sono stati sottoposti ad una intensa omogeneizzazione, effettuata in un mortaio di agata, successivamente è stato aggiunto il Teflon. La composizione in peso del catodo consiste nel 75% di materiale attivo, 15% di carbone e 10% di teflon. Il tutto viene di nuovo mescolato in mortaio d’agata ottenendo una miscela di materiale plastico. Il materiale così ottenuto è posto tra due fogli di mylar e calandrato sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un nastro dallo spessore finale di circa 100 micron. Il nastro è stato utilizzato per ritagliare elettrodi circolari del diametro di 9 mm.

Su questi campioni sono state fatte delle osservazioni al SEM per vedere come si presentava l’elettrodo preparato con i nanotubi. Nella Figura 2.1.12 sono state riportate quattro foto SEM del catodo preparato secondo la procedura sopra descritta con nanotubi di TiO₂.

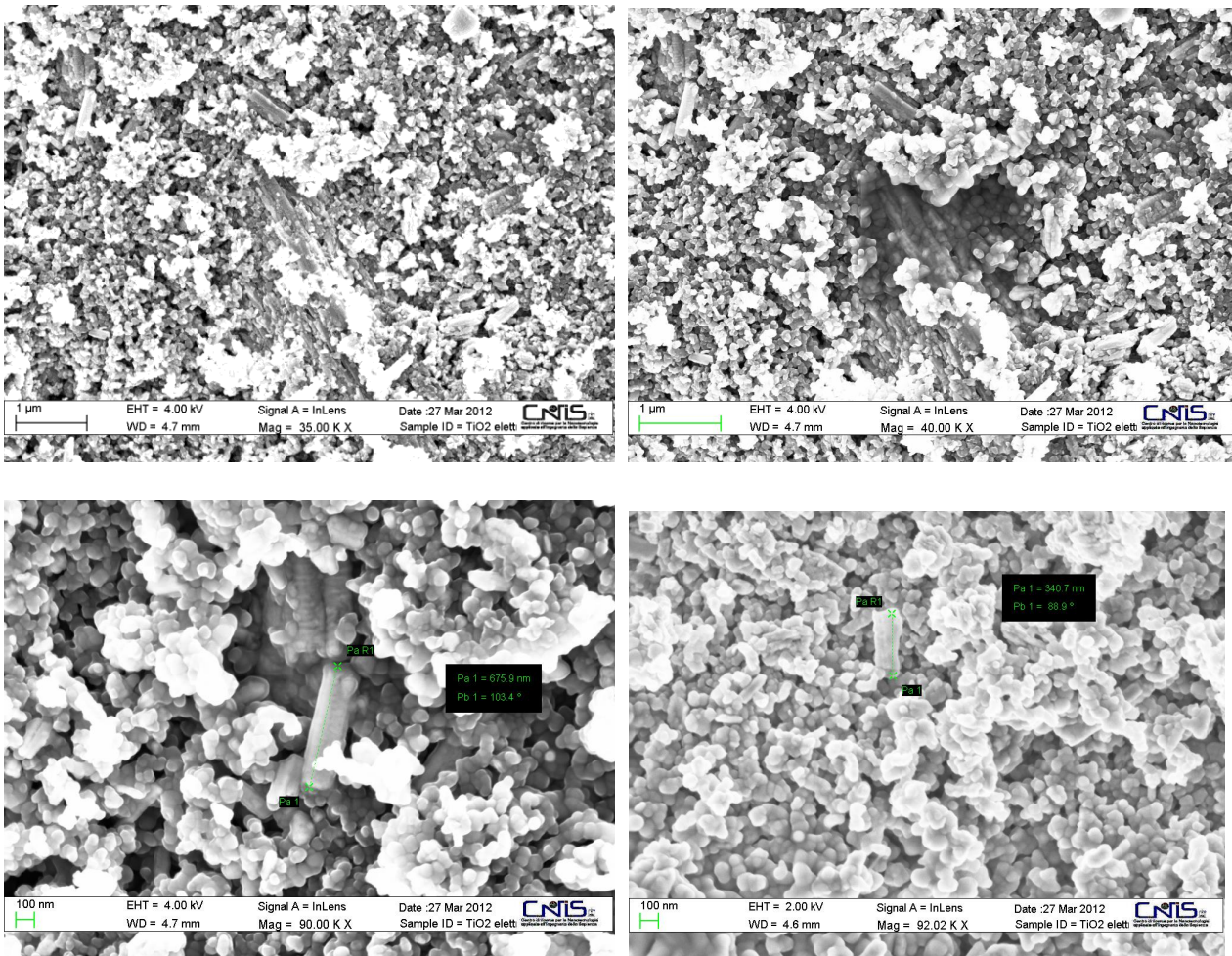


Figura 2.1.12. Foto SEM del catodo preparato con nanotubi di TiO₂. Quattro diversi particolari e a differenti ingrandimenti

Nei campioni si osserva che sono presenti alcuni frammenti singoli dei nanotubi e altri che costituiscono dei piccoli agglomerati. La macinazione dei nanotubi è stata fatta cercando di disgregare i singoli nanotubi ma evitare l'eccessiva frantumazione. Il materiale attivo è ben ricoperto dalle particelle di carbone.

Gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento e un separatore di lana di vetro imbevuto con una soluzione 1,0 M di LiPF₆ disciolti in EC/DEC (1:1) come elettrolita.

Il profilo del potenziale Vs Li/Li⁺ per una cella ciclata a C/10 è mostrato nella figura 2.1.13. Come si può vedere i profili dei potenziali sia in carica che in scarica sono molto piatti.

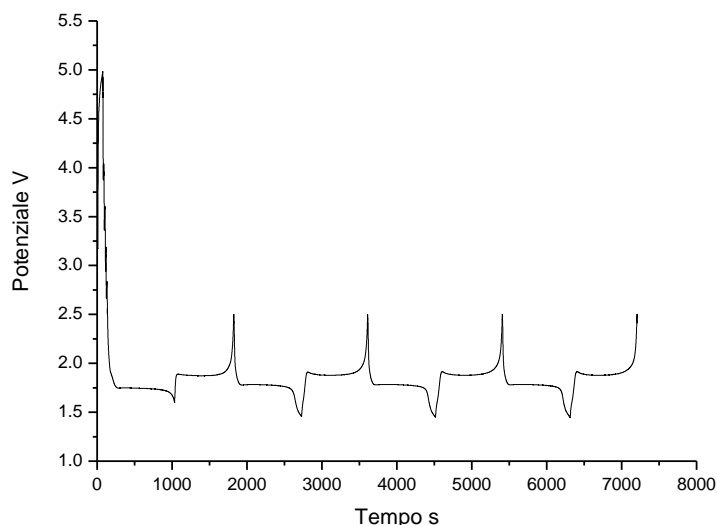


Figura 2.1.13. Profilo del potenziale verso il tempo di una cella ciclata a C/10

Nella Figura 2.1.14 sono invece riportati i potenziali in funzione della capacità specifica per una cella ciclata a C/10.

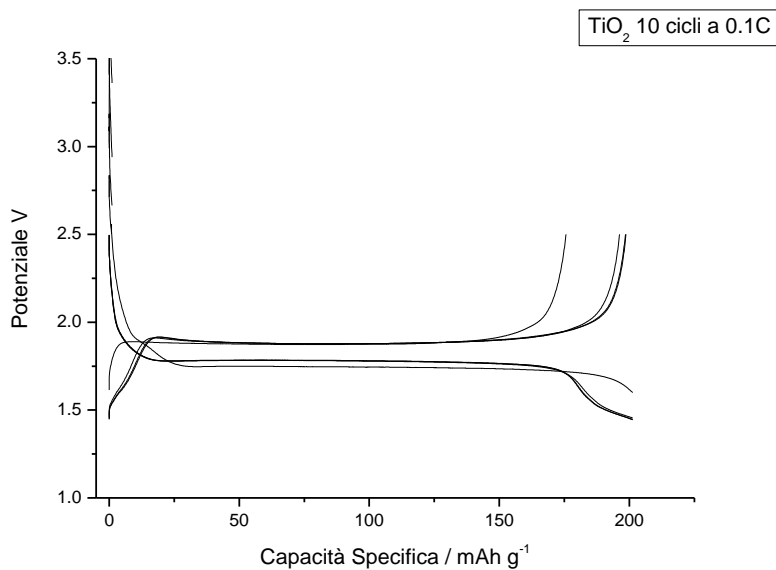


Figura 2.1.14. Profilo dei potenziali in funzione della capacità specifica per una cella ciclata a C/10

Anche questo grafico mostra la perfetta reversibilità del materiale.

E' stato valutato l'effetto della velocità di scarica sulla capacità esibita dal materiale, mediante la ciclazione di un elettrodo a differenti rate di scarica: C/10; C/5; C/2; 1C; 2C; 3C . Tutte le scariche sono seguite da una carica galvanostaticamente fatta con lo stesso "rate" della scarica. Nella figura 2.1.15 sono riportati i profili dei potenziali in funzione della capacità specifica per una cella ciclata da "rate" che vanno da C/10 a 3C.

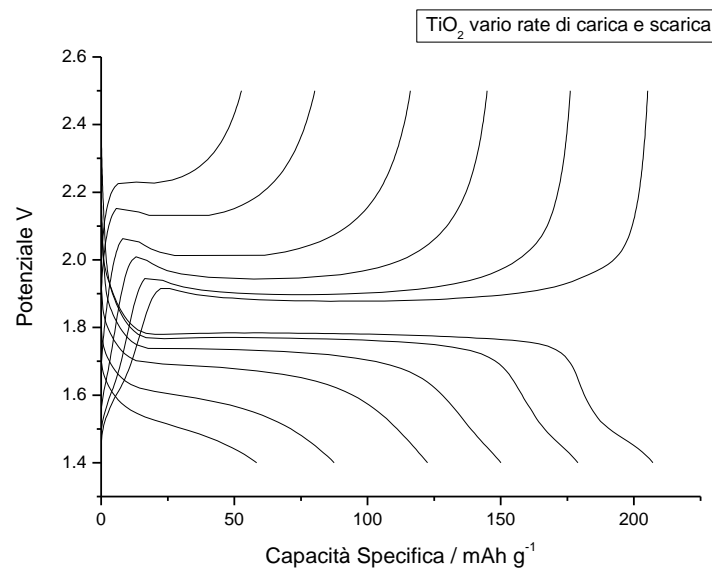


Figura 1.2.15. potenziali in funzione della capacità specifica per una cella ciclata a C/10; C/5; C/2; 1C; 2C; 3C

Questa prova conferma innanzitutto che la scarica fatta a C/10 fornisce oltre 200 mAh/g e ancora che a C rate il materiale fornisce 125 mAh/g cioè il 60% della capacità ottenuta a C/10.

In conclusione possiamo dire che il TiO₂ con morfologia nanotubolare ha fornito una buona capacità sia quando viene utilizzato da solo così come viene preparato per anodizzazione del Ti che quando si preleva la polvere dopo il processo di anodizzazione e la si usa per preparare con i metodi tradizionali i materiali catodici compositi.

2.2 Sintesi e caratterizzazione di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO)

Gli ossidi di manganese e nichel sono utilizzati come materiali catodici di nuova generazione nelle batterie litio ione. Sono oggetto approfondito di studi perché hanno un potenziale di lavoro intorno a 5 V, contribuendo così alla realizzazione di batterie ad elevata densità di energia. I campioni sono stati per prima cosa sintetizzati poi sottoposti a caratterizzazione morfologica strutturale ed elettrochimica. Le misure sono volte ad ottenere dati precisi per l'ottimizzazione della sintesi di materiali con buone prestazioni elettrochimiche.

Le polveri dei campioni sintetizzati sono state caratterizzate mediante le seguenti tecniche:

XRD (*X-Ray diffraction*), SEM (*scanning electron microscopy*) X-EDS (*X- Energy dispersion spectroscopy*).

Infine la caratterizzazione elettrochimica è stata eseguita mediante ciclazioni galvanostatiche a diversi rate di scarica e carica. Le prestazioni degli elettrodi sono state valutate in termini di capacità specifica di scarica a diversi valori di C-rate (da C/10 a 5C in funzione del tipo di materiale), ripetendo diversi cicli e valutando anche la stabilità al ciclaggio. Come elettrolita è stato utilizzato una miscela di carbonati organici e sali di litio. Le prove sono state effettuate in celle vs. Li metallico (area elettrodica $\sim 1 \text{ cm}^2$, carico elettrodico $\sim 1 \text{ mAh/cm}^2$) a 20°C.

2.2.1 Preparazione dei campioni

La sintesi del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ si basa sulla reazione ad alta temperatura tra gli acetati di Li, Mn, Ni. I campioni sono stati preparati miscelando $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in rapporto 2:1:3; sciolti in acqua distillata e portati a secco a 100°C sotto agitazione. In seguito il prodotto viene messo in stufa a 800°C, i campioni analizzati differiscono tra loro per il tempo di esposizione in stufa.

Nella Tabella 2 sono state riportate le sigle dei materiali ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) che hanno avuto tempi di cottura differenti.

Tabella 2. Condizioni di cottura di diversi campioni di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Nome campione	Tempo di cottura
LNMO_1	5 h
LNMO_2	4 h
LNMO_3	2 h
LNMO_4	1 h

La sintesi dei risultati emersi dalle varie tipologie di analisi per i diversi materiali sono state riportate come:

- *Analisi morfologica;*
- *Analisi X-EDS;*
- *Analisi XRD;*
- *Analisi elettrochimiche.*

Analisi morfologica

I campioni al diminuire delle ore di cottura mostrano (Figura 2.2.1) un minor grado di cristallinità, passando da strutture morfologicamente omogenee a polveri piuttosto disomogenee.

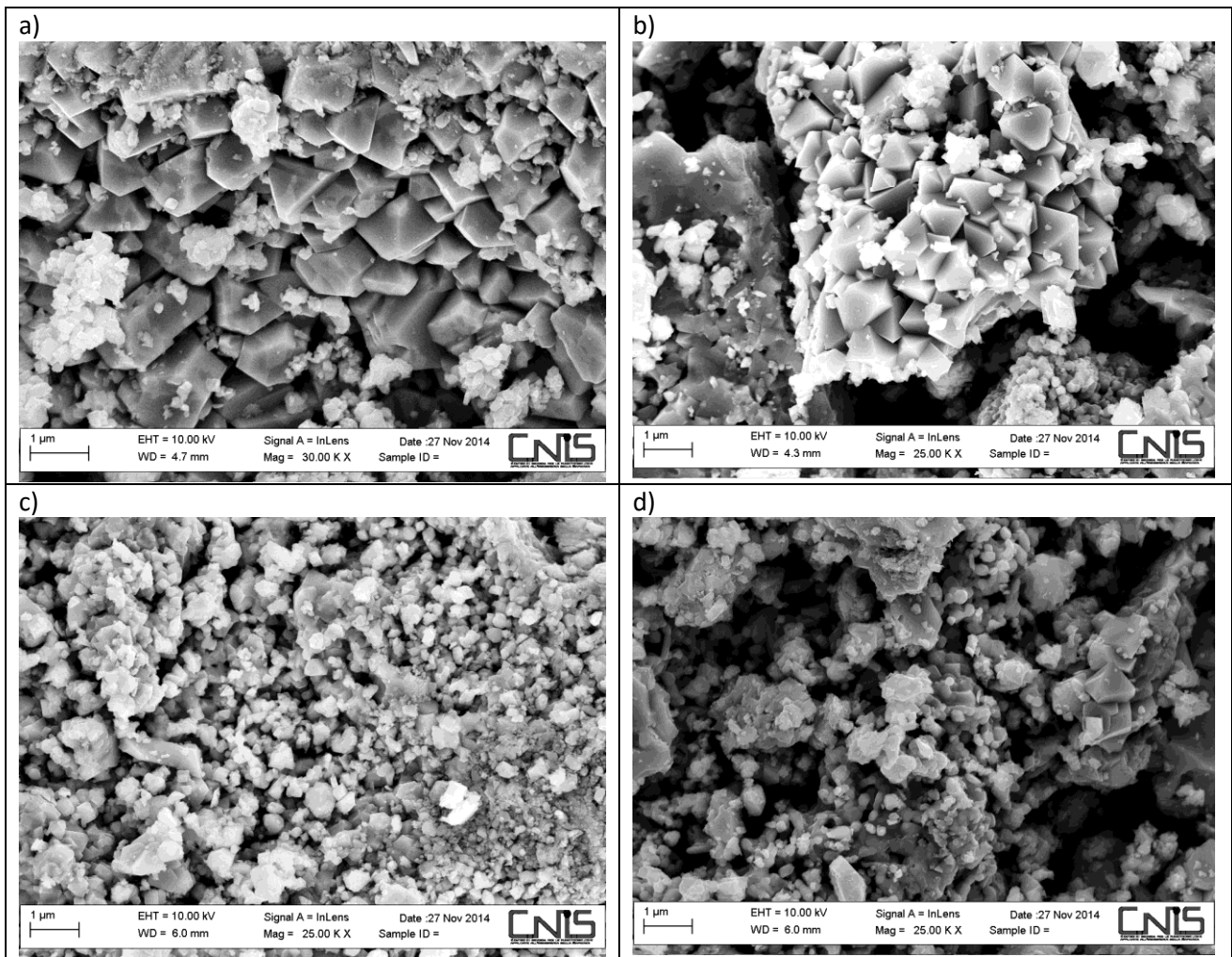


Figura 2.2.1. FESEM dei campioni trattati a 800 °C rispettivamente a) b), c) e d) per 5, 4, 2 e 1 ora di permanenza in muffola

L'analisi X-EDS dei campioni (Tab.2) rivela che il rapporto atomico di combinazione tra Ni, Mn e O non corrisponde esattamente alla formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Una ipotesi giustificativa è che, durante la sintesi, si sia formata una fase di ossidi di Mn e Ni la cui formulazione però è difficile dare, anche perché l'analisi X-EDS non mostra il litio e la sua quantità; peraltro il litio potrebbe essere presente, lui stesso, nella fase non identificata.

Tabella 3. Analisi X-EDS dei campioni

Spectrum: 800°C 5 ore LNMO_1					Spectrum: 800°C 4 ore LNMO_2								
El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]	El	AN	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	42.56	34.83	62.71	5.73	O	8	K-series	46.70	39.23	66.10	6.53
Mn	25	K-series	54.69	44.75	23.47	2.63	Mn	25	K-series	49.13	41.27	20.25	2.57
Ni	28	L-series	22.53	18.44	9.05	3.71	Ni	28	L-series	20.09	16.87	7.75	3.66
C	6	K-series	2.43	1.99	4.77	0.76	C	6	K-series	3.13	2.63	5.89	1.00
Total: 122.22 100.00 100.00							Total: 119.05 100.00 100.00						
Spectrum: 800°C 2 ore LNMO_3					Spectrum: 800°C 1 ore LNMO_4								
Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]	Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (1 Sigma) [wt.%]		
Oxygen	K-series	40.53	40.58	69.65	5.69	Oxygen	K-series	40.10	39.27	67.85	5.67		
Carbon	K-series	0.56	0.56	1.28	0.35	Manganese	K-series	46.19	45.24	22.76	2.42		
Nickel	L-series	11.13	11.14	5.21	2.34	Nickel	L-series	14.64	14.34	6.75	2.86		
Manganese	K-series	47.66	47.72	23.85	2.47	Carbon	K-series	1.17	1.15	2.64	0.54		
Total: 99.88 100.00 100.00						Total: 102.09 100.00 100.00							

Analisi XRD

I diffrattogrammi (Fig. 2.2.2) mostrano, al diminuire del tempo di sintesi, una diminuzione dell'intensità dei picchi e un aumento della rumorosità. Ovvero, aumentando il tempo di permanenza alla temperatura di 800 °C, la struttura cristallina disordinata a modo di ordinarsi mediante un'azione di sinterizzazione. Dall'analisi risulta che c'è una perfetta sovrapposizione sia nella posizione che nell'intensità dei picchi tra i diffrattogrammi da noi ricavati, per i diversi tempi di trattamento termico dell'LNMO, e i riflessi riportati nella carta del Joint Committee on Powder Diffraction Standards con n° 32-581 e anche quelli riportati in letteratura.

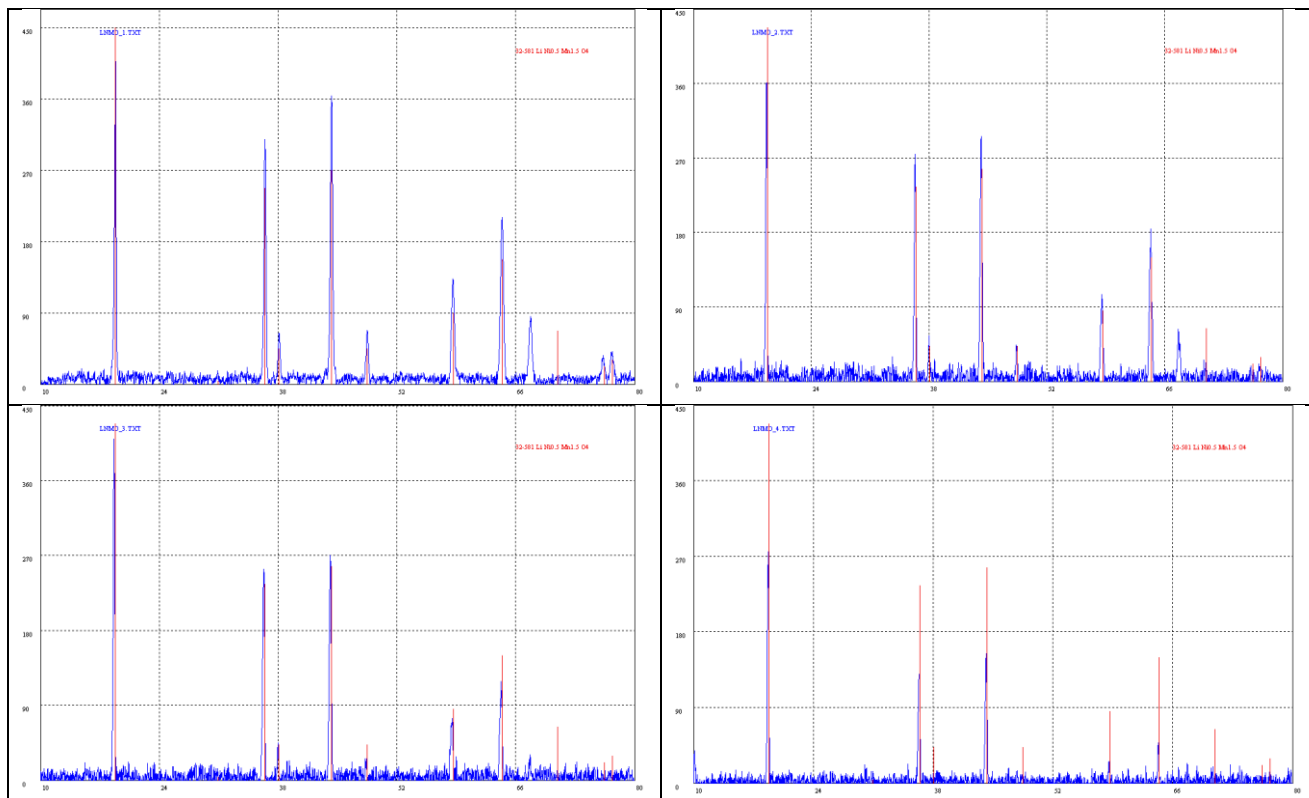


Figura 2.2.2. Raggi X dei campioni LNMO_1, LNMO_2, LNMO_3 e LNMO_4 trattati a 800 °C rispettivamente per 5, 4, 2 e 1 ora di permanenza in muffola. Le linee rosse sono i riflessi riportati nel PDF 32-581

Analisi elettrochimiche:

I campioni presentano delle prestazioni in termini di capacità specifica variabili per i quattro campioni con una diminuzione al diminuire dei tempi di permanenza in forno a 800 °C. Si passa da una capacità di 130 mAh/g del campione lasciato per 5 ore in muffola a 118 mA/g del campione LNMO lasciato solo 1 ora (Fig. 2.2.3). Inoltre, riducendo i tempi di permanenza alla temperatura di sintesi si ha un aumento del tratto a 4 V e una diminuzione del plateau a 4.65 V si passa da un 12% della capacità totale del campione LNMO_1 al 27% del campione LNMO_4.

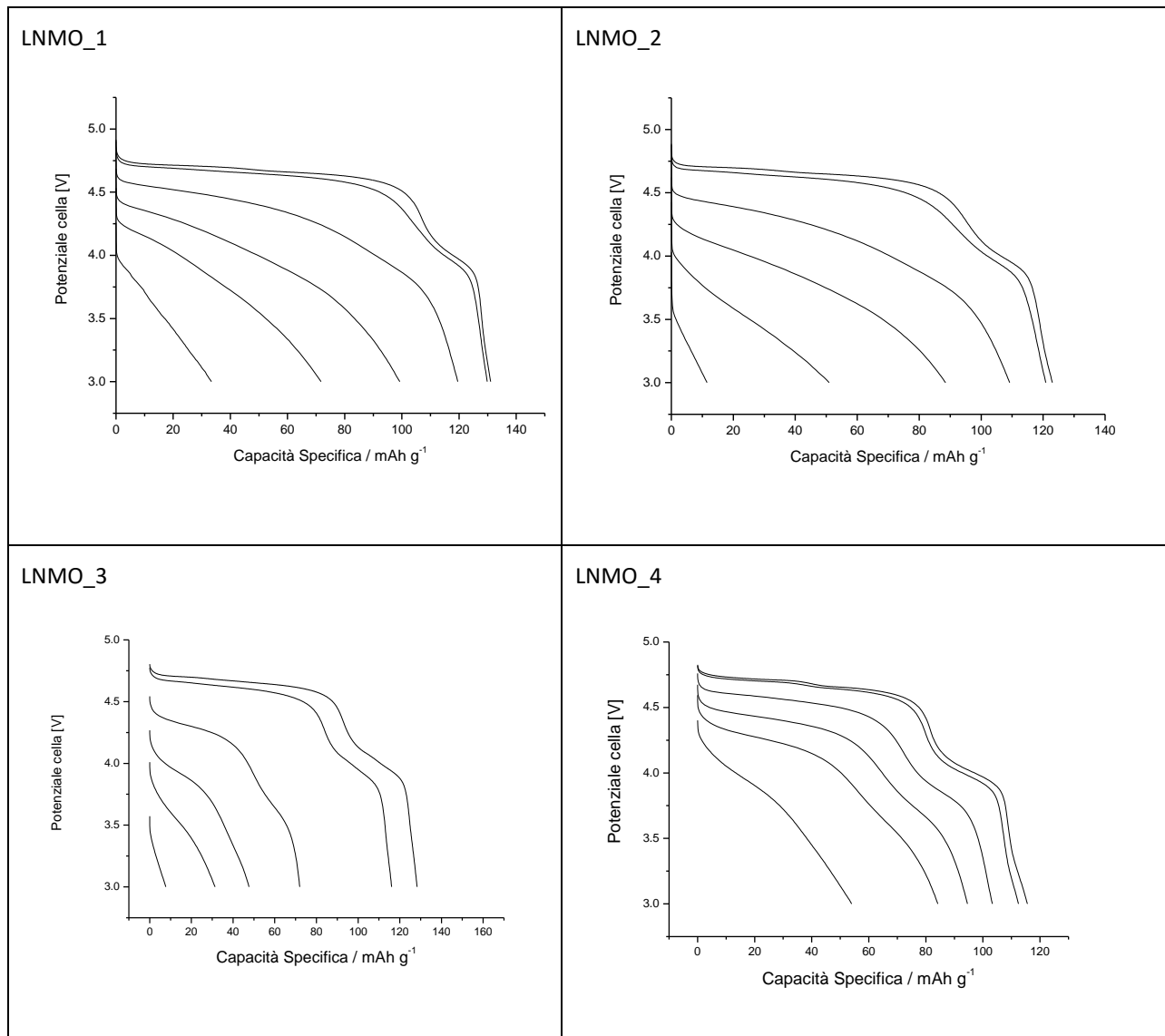


Figura 2.2.3. Profili di tensione in funzione della capacità specifica dei campioni trattati a 800 °C rispettivamente, per 5, 4, 2 e 1 ora di permanenza in muffola e scaricati a differenti "rate" di scarica. I "rate" di scarica sono C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C

In conclusione possiamo dire che il LNMO ha bisogno di un tempo sufficientemente lungo perché la sintesi sia completa consentendo al campione di raggiungere un grado di cristallinità ottimale e soprattutto ridurre al minimo il processo che avviene a 4 V che, se pur reversibile, non contribuiscono a migliorare le caratteristiche elettrochimiche proprie dell'LNMO. Tale comportamento potrebbe essere comunque sfruttato in batterie pratiche perché è un segnale elettrico che un BMS potrebbe sfruttare per capire il raggiungimento della scarica completa dell'accumulatore.

2.3 Preparazione di una cella litio ione utilizzando TiO_2 come anodo e $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come catodo.

La preparazione di entrambi gli elettrodi è stata fatta seguendo il metodo standar del laboratorio: Il materiale elettrodico e il carbone sono stati sottoposti ad una intensa omogeneizzazione, effettuata in un mortaio di agata, successivamente è stato aggiunto il Teflon. La composizione in peso del catodo consiste

nel 75% di materiale attivo, 15% di carbone e 10% di teflon. Il tutto viene di nuovo mescolato in mortaio d'agata ottenendo una miscela di materiale plastico. Il materiale così ottenuto è posto tra due fogli di mylar e calandrato sotto la pressa. La calandratura è fatta in modo tale di avere elettrodi delle stesse dimensioni ma pesi degli elettrodi bilanciati tra loro per il funzionamento corretto della batteria litio-ione. Infatti il peso del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, visto le capacità ottenute, deve essere il doppio del peso del TiO_2 .

Le prove preliminari hanno mostrato un discreto funzionamento, anche se non siamo ancora soddisfatti. Nella figura 2.3.1 è stato riportato il profilo del potenziale in funzione del tempo di esercizio per una cella litio-ione completa a C/10.

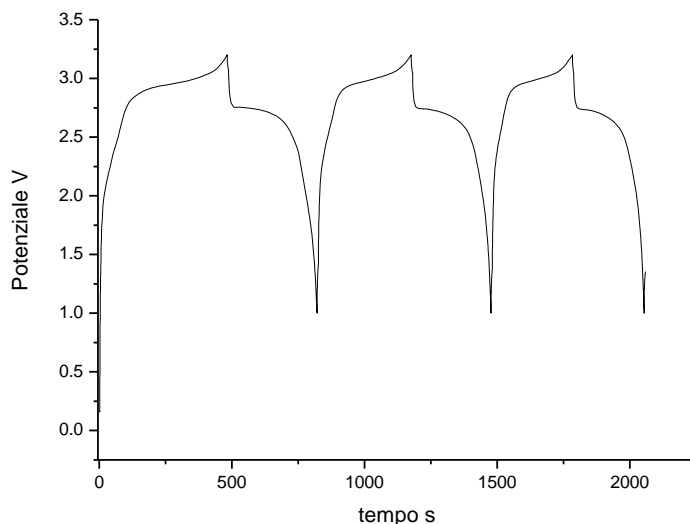


Figura 2.3.1. Profilo di potenziale in funzione del tempo di esercizio per una cella litio-ione completa a C/10

Dalla ciclazione galvanostatica sembra che il bilancio tra anodo e catodo non sia ancora soddisfacente, il potenziale di fine carica dovrebbe essere 3.5 V mentre la cella si inverte a 3.2 V, ciò fa pensare che il materiale catodico è in difetto rispetto all'anodo.

Nella figura 2.3.2 è stato riportato il profilo del potenziale in funzione della capacità, e si vede chiaramente che la capacità del primo ciclo è di 120 mAh/g che è la capacità del LNMO e questo vuol dire che, nonostante è stato messo in quantità doppia rispetto all'anodo non è ancora sufficiente a soddisfare la capacità del TiO_2 .

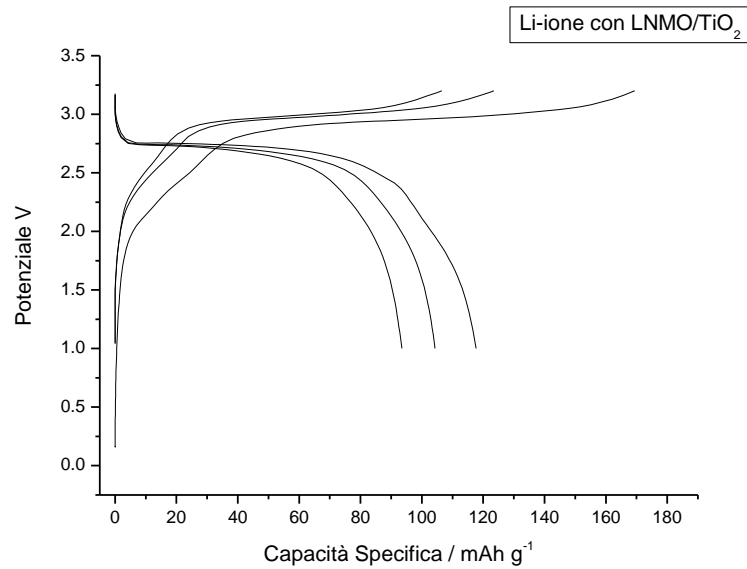


Figura 2.3.2. Profilo di potenziale in funzione della capacità tempo di esercizio per una cella litio-ione completa

Altre prove sono in corso in cui sono state modificate le quantità relative tra catodo e anodo, ma i risultati non sono ancora disponibili.

Concludendo possiamo dire che viste le capacità specifiche dei due materiali non c'è un motivo particolare per cui si possano accettare questi risultati, che non sono esattamente quelli che ci si aspettava. Siamo certi che è una questione di bilanciamento delle quantità dei materiali elettrodi.

3 Conclusioni

Abbiamo partecipato al progetto con l'impegno di produrre materiali anodici a base di ossido di titanio (TiO_2), in quantità sufficiente alla produzione di sistemi di taglia significativa dopo aver fatto la caratterizzazione preliminare. Tale obiettivo è stato raggiunto con la produzione di 1.5 grammi di TiO_2 con morfologia nanotubolare. Le prestazioni elettrochimiche in cella hanno fornito una buona capacità sia quando viene utilizzato da solo così come viene preparato per anodizzazione del Ti (dopo ovviamente essere stato cristallizzato nella forma anatase) che quando si preleva la polvere dopo il processo di anodizzazione e la si usa per preparare, con i metodi tradizionali, i materiali compositi. La capacità ottenuta con un elettrodo di TiO_2 senza additivi è di 96 mAh/g a C/4 valore perfettamente in linea con quelli riportati in letteratura per elettrodi senza carbone. L'aggiunta di carbone e binder per la formazione di un elettrodo composito, migliora le prestazioni: il materiale fornisce una capacità di oltre 200 mAh/g a C/10 e 180 mAh/g a C/5.

La ricerca di materiali anodici alternativi a quelli carboniosi, che si inserisce nel Task a1, ed in parte nel Task a2 per la realizzazione di celle complete e relative prove, del PAR 2014 relativo al Progetto, prevede lo sviluppo di batterie litio-ione ad alta energia specifica operanti con elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e sali di litio.

A tal proposito abbiamo sintetizzato un materiale catodico il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO). Gli ossidi di manganese e nichel sono oggetto approfondito di studi perché hanno un potenziale di lavoro intorno a 5 V, contribuendo così alla realizzazione di batterie ad elevata densità di energia. È per questo che i materiali LNMO sono considerati materiali catodici di nuova generazione per le batterie litio ione.

I campioni sono stati preparati miscelando $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in rapporto 2:1:3 ; sciolti in acqua distillata e portati a secco a 100°C sotto agitazione. successivamente il prodotto viene messo in stufa a 800°C , i campioni analizzati differiscono tra loro per il tempo di esposizione in stufa (5h, 4h, 2h e 1h).

Dallo studio svolto si è visto che il LNMO ha bisogno di un tempo sufficientemente lungo perché la sintesi sia completa consentendo al campione di raggiungere un grado di cristallinità ottimale e soprattutto ridurre al minimo il processo che avviene a 4 V che, se pur reversibile, non contribuiscono a migliorare le caratteristiche elettrochimiche proprie del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (alto potenziale di lavoro). Tale comportamento potrebbe essere comunque sfruttato in batterie pratiche perché è un segnale elettrico che un BMS potrebbe sfruttare per capire il raggiungimento della scarica completa dell'accumulatore.

Abbiamo quindi assemblato delle batterie litio ione complete usando $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come catodo e TiO_2 come anodo. Le prove preliminari hanno mostrato un discreto funzionamento, anche se non siamo ancora soddisfatti. Possiamo dire che Viste le capacità specifiche dei due materiali non c'è un motivo particolare per cui si possano accettare questi risultati, che non sono esattamente quelli che ci si aspettava. Siamo certi che è una questione di bilanciamento delle quantità dei materiali elettrodi.

Altre prove sono in corso in cui sono state modificate le quantità relative tra catodo e anodo, ma i risultati non sono ancora disponibili.

A conclusione del lavoro possiamo fare la seguente considerazione: visto l'esiguità della quantità di nanotubi di TiO_2 che si preparano con il processo di anodizzazione è difficile pensare ad un processo industriale che possa prepararne grosse quantità. È invece da analizzare la possibilità di utilizzare un nastro di Ti molto sottile, il cui spessore può essere calcolato esattamente, sul quale, con il processo di anodizzazione, ovviamente in continuo, lo si possa ricoprire di titania ed utilizzarlo direttamente come materiale anodico per assemblare batterie litio-ione. Una volta messo appunto il processo, l'analisi dei costi potrà dare risposta sulla sua fattibilità.

4 Riferimenti bibliografici

1. C. Natarajan, K. Setoguchi, G. Nogami, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3371.
2. J.J. Auborn, Y.L. Barbero, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 368.
3. S.Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L142.
4. G. Armstrong, A.R. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) A139.
5. A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2286.
6. A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, *J. Power Sources* 146 (2005) 501.
7. A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P.G. Bruce, *Adv. Mater.* 17 (2005) 862.
8. H. Zhang, G.R. Li, L.P. An, T.Y. Yan, X.P. Gao, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6143.
9. L.P. An, X.P. Gao, G.R. Li, T.Y. Yana, H.Y. Zhub, P.W. Shen, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4573.
10. F. Mura, A. Masci, M. Pasquali and A. Pozio; *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3794–3798.
11. F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio; *Electrochimica Acta* 55 (7) (2010) 2246–2251.
12. A. Dell’Era, F. Mura, M. Pasquali, A. Pozio and F. Zaza; *Il nuovo cemento* Vol. 36 C2 (2013) 65-72.
13. F. Scaramuzzo, M. Pasquali, F. Mura, A. Pozio, A. Dell’Era, A. Curulli; *Chemical Engineering Transactions CEt Vol. 41, 2014 pag 223-228.*
14. H.B. Lin, Y.M. Zhang, J.N. Hu, Y.T. Wang et al; *J. of Power Sources* 257 (2014) 37-44

Curricula

Mauro Pasquali

Professore Associato di "Fondamenti Chimici delle Tecnologie"

Università di Roma "La Sapienza"

Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria

Via del Castro Laurenziano 7 – 00161 Roma

Note biografiche

- Nato il 10 Gennaio 1955 a Caprarola (VT) - Italia.
- Cittadinanza italiana
- Coniugato con 2 figli

Note Accademiche

Il prof. Mauro Pasquali, si è laureato, presso l'Università "La Sapienza" di Roma, il 14 Ottobre 1980 in Chimica con il massimo dei voti. Si è specializzato presso l'allora Centro di Elettrochimica e Chimica Fisica delle Interfasi del C.N.R. nell'accumulo e produzione elettrochimica dell'energia.

Il 7-9-1983, ha vinto il concorso libero per ricercatori per il gruppo di disciplina n. 105 ed è stato assunto come Ricercatore Universitario presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di Roma.

Il 1-11-1992 ha preso servizio presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari come Professore Associato essendo risultato vincitore del concorso nazionale a posti di Professore Associato nel raggruppamento CHIM07.

Il 1-11-1994, su chiamata della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza", è stato trasferito presso questo Ateneo dove tuttora è in servizio.

- Ha fatto parte del collegio dei docenti del Dottorato di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente.
- Fa parte del collegio dei docenti del dottorato di Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle nanotecnologie.
- Fa parte della giunta del Dipartimento di Scienze di Base e Applicate all'Ingegneria.
- È responsabile della sezione di Chimica del Dipartimento di Scienze di Base e Applicate all'Ingegneria.
- Ha fatto parte del Nucleo di Valutazione della Facoltà d'Ingegneria.
- Fa parte del Nucleo di Valutazione del Dipartimento di Scienze di Base e Applicate all'Ingegneria.
- Fa parte del Comitato direttivo del CNIS

Attività scientifica

Temi di ricerca trattati:

- Sistemi elettrochimici non convenzionali di generazione ed accumulo di energia (Batterie al litio e litio-ione, fuel cell);
- Termodinamica dell'intercalazione di ioni alcalini in ossidi di metalli di transizione;
- Indagini strutturali su soluzioni solide di composti di ossidi di metalli di transizione;
- Polimeri conduttori;
- Elettrocatalisi e produzione elettrochimica e fotoelettrochimica di idrogeno;
- Accumulo di idrogeno su idruri metallici;
- Riciclaggio delle batterie al litio e litio ione;
- Recupero elettrochimico del Co e del Ni.

I risultati di queste attività sono documentati da più di 180, tra pubblicazioni su qualificate riviste scientifiche, articoli su libri, libri, brevetti e partecipazioni a congressi internazionali e nazionali.

- Ha fatto parte di due unità operative nell'ambito del secondo Progetto Finalizzato Energetica (sotto progetto Produzione ed Accumulo di Energia Elettrica) del C.N.R..
- Ha fatto parte di una unità operativa del Progetto Finalizzato "Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate" nella tematica "Elettronica Molecolare" con tema di ricerca "Polimeri conduttori per sensori e dispositivi tipo transistors" del C.N.R..
- È stato responsabile di unità operativa del Progetto Strategico Batterie Leggere per Auto Elettriche del C.N.R.
- È stato responsabile di una unità operativa del progetto finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II del C.N.R.
- È stato responsabile di una unità di ricerca del progetto di ricerca "Materiali catodici per batterie al litio o litio-ione con elettrolita polimerico" MIUR-ENEA
- Ha fatto parte, come collaboratore italiano, del progetto bilaterale Italo-Bulgaro tra il CNR e l'Accademia Bulgara delle Scienze di Sofia.
- È stato responsabile scientifico di un progetto MSE-ENEA -Sistema elettrico nazionale- dal titolo Ricerca di materiali elettrodi nanostrutturati di batterie al litio e litio-ione per applicazioni di potenza.
- Ha diretto diversi progetti di Ateneo.
- Fa parte dell'ISMN - ISTITUTO PER LO STUDIO DEI MATERIALI NANOSTRUTTURATI del CNR
- Fa parte del CNIS - CENTRO DI RICERCA PER LE NANOTECNOLOGIE APPLICATE ALL'INGEGNERIA, dell'Università di Roma "La Sapienza"
- È *Referee* di numerose riviste scientifiche internazionali ad alto impatto (Elsevier, ACS);
- È *Referee* di progetti di ricerca per il Ministero della Ricerca italiano;
- È stato membro di numerose commissioni per il dottorato di ricerca

Ha avuto ed ha collaborazioni di natura scientifica con istituzioni italiane:

- Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali e il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Cagliari;
- Dipartimento di chimica dell'Università "La Sapienza" di Roma;
- Istituto di Struttura della Materia; CNR Montelibretti - Roma
- ENEA Casaccia
- Istituto Nazionale per la Fisica della Materia CNR - Brescia

e con istituzioni straniere:

- Central Laboratory of Electrochemical Power Sources, Bulgarian Academy of Sciences (Sofia Bulgaria)
- Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (Pechino Cina)
- Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) (Pretoria, Sud Africa)

Gabriele Tarquini

Titoli di studio:

- 2011 Laurea triennale in Chimica presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza"
- 2012 Laurea magistrale in Chimica analitica presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza"
- 2014 Vincitore del Dottorato di Ricerca in *INGEGNERIA ELETTRICA, DEI MATERIALI E DELLE NANOTECNOLOGIE - Curriculum INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE MATERIE PRIME (30 CICLO I anno)* presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza"

Attività di ricerca:

Studio su sistemi di accumulo elettrochimico in particolare relativo a nuovi materiali elettrodici, catodici e anodici nanostrutturati per le batterie litio-ione. Sintesi e caratterizzazione morfologica strutturale ed elettrochimica. Studio su elettroliti innovativi e materiali elettrodici per batterie S-ione.

Curriculum Vitae et Studiorum - Francesca Anna Scaramuzzo

E-mail: francesca.scaramuzzo@uniroma1.it



Esperienza professionale

Luglio 2015: Vincitrice di Assegno di Ricerca presso il Dipartimento SBAI – Sapienza Università di Roma. Sintesi e caratterizzazione di nanotubi di TiO₂ per applicazioni di tipo energetico, ottico e sensoristico.

01/06/2014 - 31/05/2015: Borsista post-dottorato con finanziamento erogato dalla Fondazione “Guido Donegani” - Accademia Nazionale dei Lincei. Sintesi di una libreria di composti a base di sali di pirillio come potenziali intercalanti del DNA.

01/06/2013 - 31/05/2014: Assegnista di Ricerca presso il gruppo del Prof. Mauro Pasquali, Dipartimento SBAI – Sapienza Università di Roma. Sintesi e caratterizzazione di nanostrutture di TiO₂ (nanotubi e nanofili) per applicazioni energetiche.

01/05/2011 - 30/04/2013: Assegnista di Ricerca presso il gruppo della Prof.ssa Giulia Licini, Dipartimento di Scienze Chimiche –Università di Padova. Sintesi e caratterizzazione di materiali molecolari ibridi auto assemblanti per catalisi avanzata e riconoscimento molecolare.

03/05/2012 - 29/05/2012: Visiting Post-doc Researcher presso il gruppo del Prof. Kari Rissanen, Department of Chemistry – Nanoscience Center – University of Jyväskylä – Finland (STSM COST ActionCM1005). Crescita di cristalli e diffrazione di raggi X.

01/05/2010 - 30/04/2011: Assegnista di Ricerca presso il gruppo della Prof.ssa Giulia Licini, Dipartimento di Scienze Chimiche –Università di Padova. Sintesi di trispiridil-metilammine come base per Metal Organic Frameworks.

Istruzione e formazione

08/07/2010: PhD alla University of Twente - Enschede (Paesi Bassi). Titolo della tesi: Functionalization of Inorganic Surfaces: from the Synthesis of New Monolayers to the Immobilization of Biological Material.

21/12/2009: Dottore di Ricerca in Scienze Chimiche presso Sapienza- Università di Roma. Titolo della tesi: Functionalization of Inorganic Surfaces: from the Synthesis of New Monolayers to the Immobilization of Biological Material.

12/2007: Abilitazione all'esercizio della professione di Chimico (Iscritto n° 637 all'Albo dei Chimici della Calabria).

27/10/2006: Laurea Magistrale in Chimica con voto 110 e lode/110 presso Sapienza- Università di Roma.

15/07/2004: Laurea Triennale in Chimica con voto 110 e lode/110 presso Sapienza- Università di Roma.

07/2001: Diploma di Maturità Scientifica con voto 100/100 presso il Liceo Scientifico *G.B.Scorza* - Cosenza

Pubblicazioni Scientifiche

1. F.A. Scaramuzzo, A. Pozio,* A. Masci, F. Mura, A. Dell'era, A. Curulli, M. Pasquali, *J. Appl. Electrochem.* **2015**, *45*, 727-733.
2. F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, F. Mura, A. Dell'era, *AIP Proceeding* **2015**, *1667*, 020005, doi:10.1063/1.4922561.
3. M. Liberatore, M. Barteri, V. Megna, P. D'Elia, S. Rebonato, A. Latini, F. De Angelis, F.A. Scaramuzzo, M.E. De Stefano, N. Guadagno, S. Chondrogiannis, A.M. Maffione, D. Rubello, A. Pala, P.M. Colletti, *Clin. Nucl. Med.* **2015**, *40*, e-104 – e-110.
4. F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, F. Mura, A. Pozio, A. Dell'era, A. Curulli, *Chem. Eng. Trans.* **2014**, *41*, 223-228.
5. D. Passeri, C. Dong, M. Reggente, L. Angeloni, M. Barteri, F.A. Scaramuzzo, F. De Angelis, F. Marinelli, F. Antonelli, F. Rinaldi, C. Marianecchi, M. Carafa, A. Sorbo, D. Sordi, I.W.C.E. Arends, M. Rossi, *Biomatter* **2014**, *4*, e29507-16 pages.
6. F.A. Scaramuzzo, G. Licini, C. Zonta, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16809-16813.

7. F.A. Scaramuzzo, M. Barteri, P. Jonkheijm, J. Huskens, capitolo del libro *Organic Nanomaterials*, Edited by T. Torres, G. Bottari, ISBN 978-1-118-01601-5 - John Wiley & Sons, **2013**, 347-368.
8. F. Fabris, O. De Lucchi, I. Nardini, M. Crisma, A. Mazzanti, S.A. Mason, M.H. Lemee-Cailleau, F.A. Scaramuzzo, C. Zonta, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2464-2469.
9. F.A. Scaramuzzo, A. González-Campo, C.C. Wu, A. Velders, V. Subramaniam, G. Doddi, P. Mencarelli, M. Barteri, J. Huskens, P. Jonkheijm, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4193-4195.
10. A. Gonzalez Campo, F.A. Scaramuzzo, M. Brasch, G. Doddi, M. Barteri, J. Huskens, P. Jonkheijm, Abstracts of Paper, 238th ACS National Meeting & Exposition, Washington DC, USA, August 16 – 20 2009, **2009**, Pages Coll-554.
11. F.A. Scaramuzzo, R. Salvati, B. Paci, A. Generosi, V. Rossi-Albertini, A. Latini, M. Barteri, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15895-15899.
12. D. Coletti, F.A. Scaramuzzo, L.C. Montemiglio, A. Pristerà, L. Teodori, S. Adamo, M. Barteri, *J. Biomed. Mat. Res. A* **2009**, *91*, 370-377.

Esperienza Didattica

1. Membro della commissione di valutazione e selezione dei candidati all'ammissione al Collegio Universitario Lamaro-Pozzani della Federazione Nazionale dei Cavalieri del Lavoro, dall' a.a. 2007-2008 a tutt'oggi.

Attività didattica di supporto all'insegnamento di:

1. Sintesi e Reattività Inorganica (Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università di Padova), 25 ore, a.a. 2012/2013.
2. Chimica Organica I (Corsi di Laurea in Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali, Università di Padova), 49 ore, a.a. 2011/2012.

Acquisita l'informativa di cui all'art. 13 Decreto Legislativo 196/03, si autorizza al trattamento dei dati personali, anche sensibili, ai sensi degli art. 23 e 26 del decreto stesso.