



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione e caratterizzazione di anodi adatti per batterie zolfo-ione

F. Nobili, F. Maroni, M. Renzi, M. Pasqualini, R. Tossici

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI ANODI ADATTI PER BATTERIE ZOLFO- IONE

F. Nobili, F. Maroni, M. Renzi, M. Pasqualini, R. Tossici (Università degli Studi di Camerino)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi litio-zolfo o zolfo-ione e realizzazione di preserie industriali di celle/stack su linee di produzione pilota

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Realizzazione di materiali nano-compositi Sn/grafene e Si/grafene per sistemi litio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Unicam: Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 SINTESI DEL MATERIALE COMPOSITO Si/GRAFENE (Si/REDUCED GRAPHENE OXIDE, Si/RGO)	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE NANOCOMPOSITO Si/GRAFENE	7
2.3 SINTESI DEL MATERIALE COMPOSITO SnO _x /GRAFENE (SnO _x /REDUCED GRAPHENE OXIDE, SnO _x /RGO)	9
2.4 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE COMPOSITO SnO _x /GRAFENE	10
2.5 PREPARAZIONE DI ANODI NANOCOMPOSITI Si/RGO.....	12
2.6 PREPARAZIONE DI ANODI NANOCOMPOSITI Sn/RGO	13
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
5 LISTA DELLE ABBREVIAZIONI.....	13
ALLEGATO- CURRICULUM UNIVERSITÀ DI CAMERINO (UNICAM).....	14
PERSONALE	14
ESPERIENZE DEL GRUPPO DI RICERCA	14
STRUMENTAZIONI DI LABORATORIO.....	14
PUBBLICAZIONI ULTIMI CINQUE ANNI.....	14

Sommario

Il presente report illustra le attività di sintesi, caratterizzazione e test elettrochimici di materiali anodici nanocompositi realizzati presso l'Unità di Ricerca Università di Camerino, utilizzando sistemi elettrolitici alternativi, ottimizzati per sistemi Li-S, realizzati dall'università di Bologna in accordo all'allegato tecnico del PAR 2015 ENEA.

I risultati presentati si inquadrano nella prospettiva di un approccio concreto all'ottimizzazione delle prestazioni elettrochimiche per la prossima generazione di sistemi ad alta energia basati su Li.

Sulla base dei risultati ottenuti nelle attività precedenti, sono stati selezionati materiali compositi Si/grafene e Sn/grafene. Sono stati quindi prodotti batch di Sn/grafene o Si/grafene e successivamente è stata effettuata una caratterizzazione chimico-fisica delle polveri nanocomposite ottenute.

Le formulazioni proposte per realizzare gli elettrodi, sulla base dei risultati ottenuti nelle precedenti attività, prevedono per il materiale Si/grafene l'utilizzo di binder acido poliacrilico (PAA), che garantisce stabilità meccanica agli elettrodi e, allo stesso tempo, permette di realizzare elettrodi più green ed economici, mentre per lo Sn/grafene si è utilizzato il classico poli viniliden fluoruro (PVDF).

1 Introduzione

Il presente rapporto descrive le attività svolte dall'Unità Operativa Università di Camerino (UNICAM) inerenti la preparazione e caratterizzazione di materiali nano-compositi Sn/grafene e Si/grafene.

Nelle precedenti attività del Programma di Ricerca è stato dimostrato come sia possibile ottimizzare la procedura di sintesi di materiali nanocompositi Si/grafene e Sn/grafene e ottenere batch abbastanza riproducibili, controllando il contenuto di Sn e Si nei compositi tra il 10% e il 30% in peso. Allo stesso tempo, è stata dimostrata la possibilità di realizzare elettrodi con binder ecocompatibili (principalmente sodio carbossimetilcellulosa Na-CMC e acido poliacrilico PAA testati dall'unità UNICAM), al fine di ottenere valori elevati di capacità (dell'ordine dei 400 mAhg^{-1} per Sn/grafene e dei 1000 mAhg^{-1} per Si/grafene), stabili al procedere della ciclazione.

Le attività sono quindi presentate come segue:

- (1) produzione batch di polveri di materiali nanocompositi Si/RGO e Sn/RGO;
- (2) caratterizzazione chimico-fisica delle miscele: tecniche di indagine quali diffrazione di raggi X (XRD), termogravimetria (TGA) e spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FTIR) sono applicate alla caratterizzazione dei materiali nanocompositi Sn/grafene e Si/grafene ottenuti;
- (3) realizzazione di elettrodi per celle lab-scale: gli elettrodi sono preparati secondo le formulazioni ottimizzate (con binder PAA per Si/grafene e con binder PVDF per Sn/grafene) nelle precedenti attività;

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi del materiale composito Si/grafene (Si/Reduced Graphene Oxide, Si/RGO)

La sintesi è stata effettuata ricalcando la procedura illustrata nelle attività dei precedenti anni. La polvere di Grafene Ossido (GOX) commerciale (Nanoinnova) è stata dispersa in Glicole Etilenico e sottoposta a trattamento a ultrasuoni per 2 ore. E' stata aggiunta la polvere di Acido Poliaccrilico (PAA) a basso peso molecolare ($M_w \approx 1800$ – Sigma-Aldrich) in rapporto GOX:PAA 5:1 e la dispersione è stata ulteriormente sonicata per 1 ora. Infine sono state aggiunte le nanoparticelle di Silicio (Alfa-Aesar - dimensione media ≈ 40 nm) in rapporto GOX-PAA:Si 4:1. Il trattamento a ultrasuoni è stato quindi completato per ulteriori 2 ore. Le nanoparticelle di Silicio sono state precedentemente esposte all'aria per 8 ore al fine di creare un sottile strato di SiO_2 . Il processo di riduzione è stato effettuato in due step: una riduzione tramite microonde a 540 W, seguita da filtrazione, lavaggio con etanolo ed essiccazione in stufa a $50^\circ C$, e successivamente uno step di annealing in atmosfera $Ar:H_2$ 95:5 a $700^\circ C$ per 8 h, con una rampa di riscaldamento di $1^\circ Cmin^{-1}$. La procedura di sintesi è esemplificata In Figura 1.

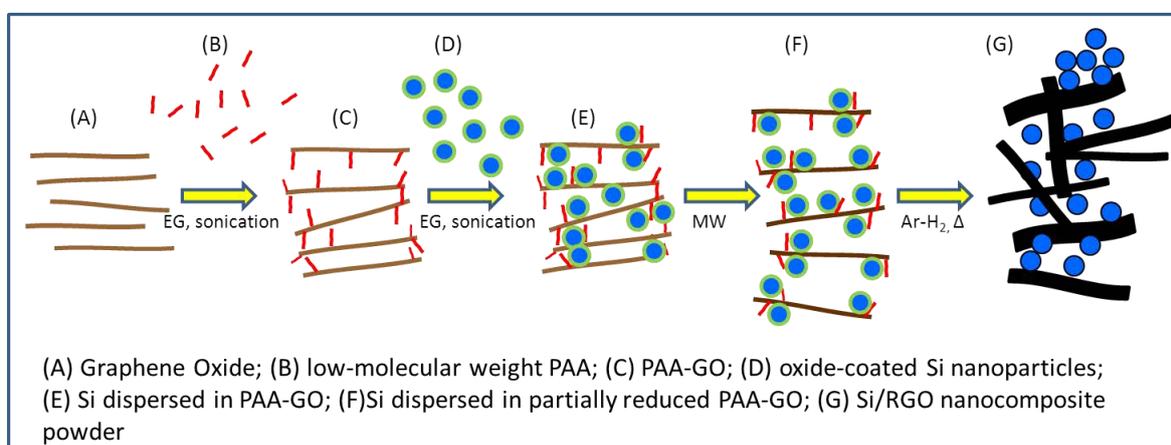


Figura 1. Schema sintesi nanocomposito SI/RGO

2.2 Caratterizzazione chimico-fisica del materiale nanocomposito Si/grafene

Le due miscele di nanocomposito sono state sottoposte a caratterizzazione chimico-fisica tramite IR (Perkin-Elmer Spectrum Two FTIR), XRD $Cu_{K\alpha}$, $\lambda=1.540 \text{ \AA}$), TGA (Perkin-Elmer Pyris 1).

In Figura 2 è rappresentato lo spettro FTIR del nanocomposito Si/RGO: l'annealing termico, a cui viene sottoposta la polvere di nanocomposito, effettuato in atmosfera riducente, porta alla sparizione della totalità delle bande relative ai gruppi funzionali contenenti ossigeno, originariamente presenti nell'acido poliaccrilico a basso peso molecolare e nel Grafene Ossido.

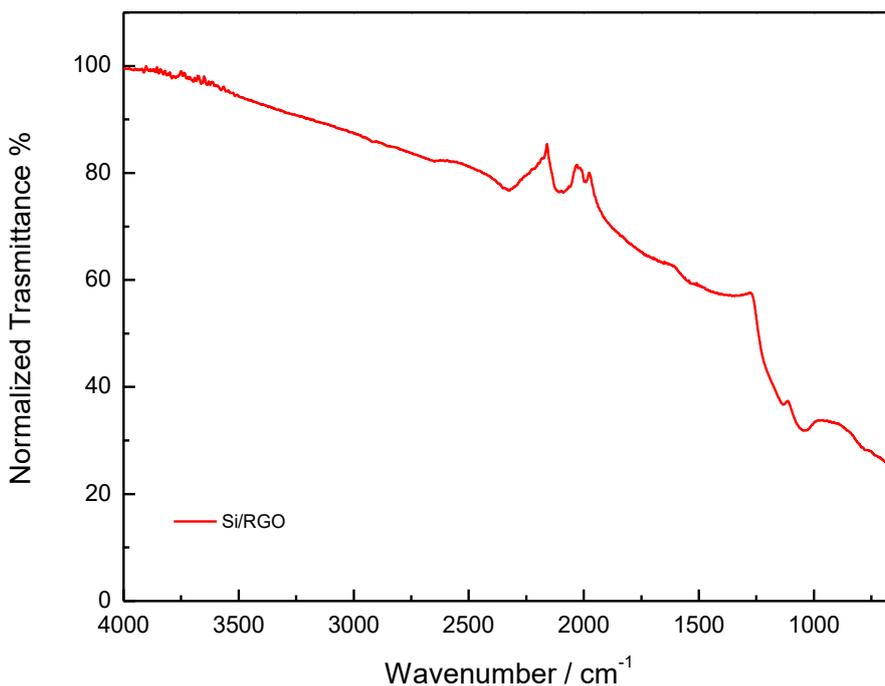


Figura 2. Analisi FTIR del materiale nanocomposito Si/RGO

L'analisi XRD della polvere Si/RGO, mostrata in Figura 3, è stata effettuata con una sorgente $\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda=1.540 \text{ \AA}$. Il diffrattogramma è perciò confrontabile con i dati ottenuti con quelli precedentemente rilevati e presentati nei precedenti report RdS/PAR.

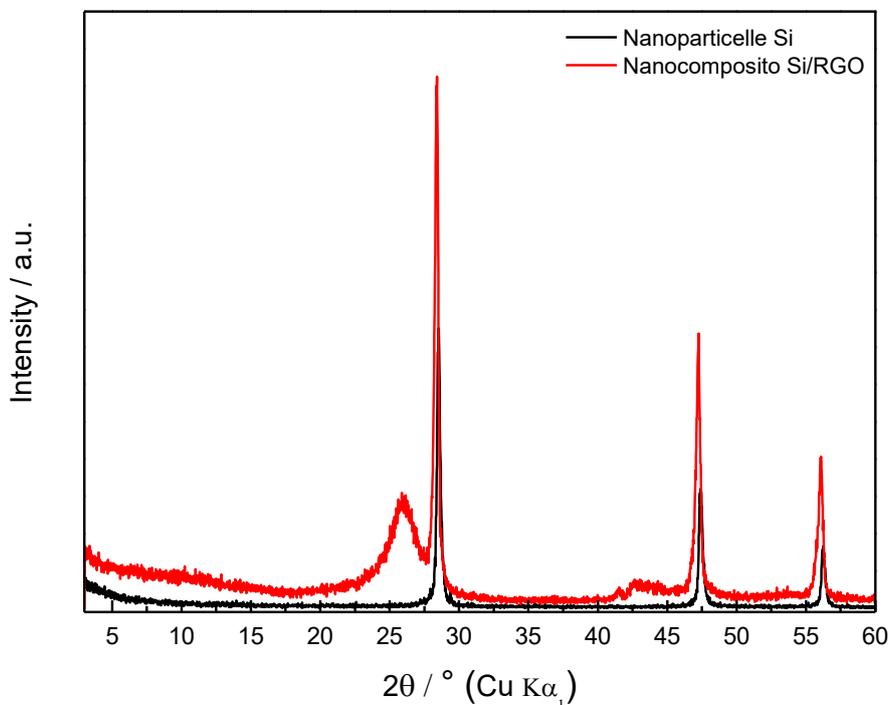


Figura 3. Diffrattogramma del materiale nanocomposito Si/RGO

Il diffrattogramma mostra i picchi relativi al Si cristallino a 28°, 47°, 56° [1], e una larga gobba intorno a 26° dovuta al carattere amorfo della matrice di RGO. Come riferimento, è stato anche riportato il diffrattogramma di particelle di Si bulk. La sovrapposibilità dei diffrattogrammi relativi al Si puro e al

nanocomposito Si/RGO dimostra un mantenimento completo della cristallinità delle nanoparticelle di Si, durante tutto il processo di sintesi.

L'analisi termogravimetrica, presentata in Figura 4, è stata effettuata in un intervallo di temperatura di 55 °C – 920 °C in atmosfera di O₂ ad una velocità di 10 °C/min. Il nanocomposito presenta una elevata stabilità fino a 470 °C e una progressiva perdita di peso, dovuta alla conversione del carbone in CO₂, fino a 750°C. Il successivo lieve aumento di peso, nell'ordine del 1.5 %, potrebbe essere dovuto alla formazione di una minima quantità di SiO₂.

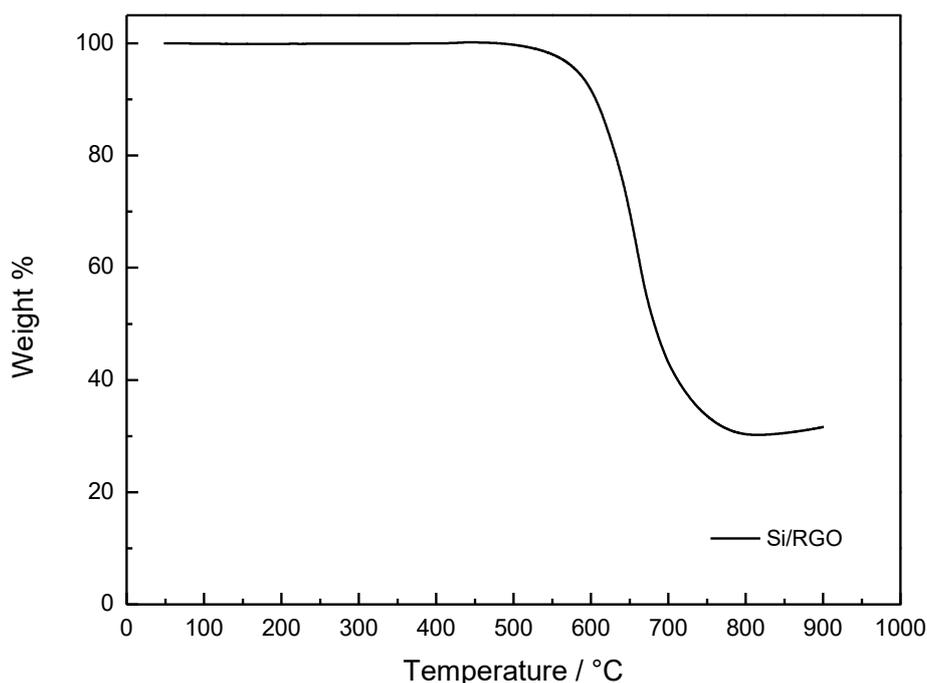


Figura 4. Analisi Termogravimetrica delle due miscele di nanocomposito Si/RGO.

Dall'analisi TGA è stato rilevato un contenuto percentuale di Si nell'ordine del 30.2 %.

2.3 Sintesi del materiale composito SnO_x/grafene (SnO_x/reduced graphene oxide, SnO_x/RGO)

La sintesi del nanocomposito SnO_x/RGO è analoga alle metodologie riportate nei precedenti report, e può essere brevemente descritta come segue: la polvere di Grafene Ossido (Nanoinnova) è dispersa in Etilen Glicole (EG) attraverso trattamento ad ultrasuoni al fine di ottenere una sospensione stabile. In modo simile, sono preparate una soluzione di acido poliacrilico (PAA) in EG e una soluzione di (C₆H₅)₂SnCl₂ in EG. La soluzione di PAA è aggiunta alla soluzione di GO goccia a goccia e sonicata per ulteriori 2 ore. Poi, allo stesso modo è aggiunta la soluzione di (C₆H₅)₂SnCl₂. La riduzione della soluzione è effettuata mediante un processo a doppio step: nel primo una riduzione parziale è effettuata tramite trattamento a microonde, ad una potenza di 900W per 15 minuti. Il solido nero formato è poi filtrato, lavato con etanolo e seccato in stufa a 50 °C. Il secondo step di riduzione consiste in annealing a T = 800 °C in atmosfera riducente di Ar:H₂ 95:5 per 2 ore.

2.4 Caratterizzazione chimico-fisica del materiale composito SnO_x/grafene

La caratterizzazione chimico-fisica della polvere ottenuta è stata effettuata tramite IR (Perkin-Elmer® Spectrum Two FTIR), XRD (Sorgente Mo_{Kα}, λ=0.709 Å), TGA (Perkin-Elmer® Pyris 1).

L'analisi FTIR è stata effettuata sul prodotto finale, ottenuto miscelando i singoli batch di nanocomposito.

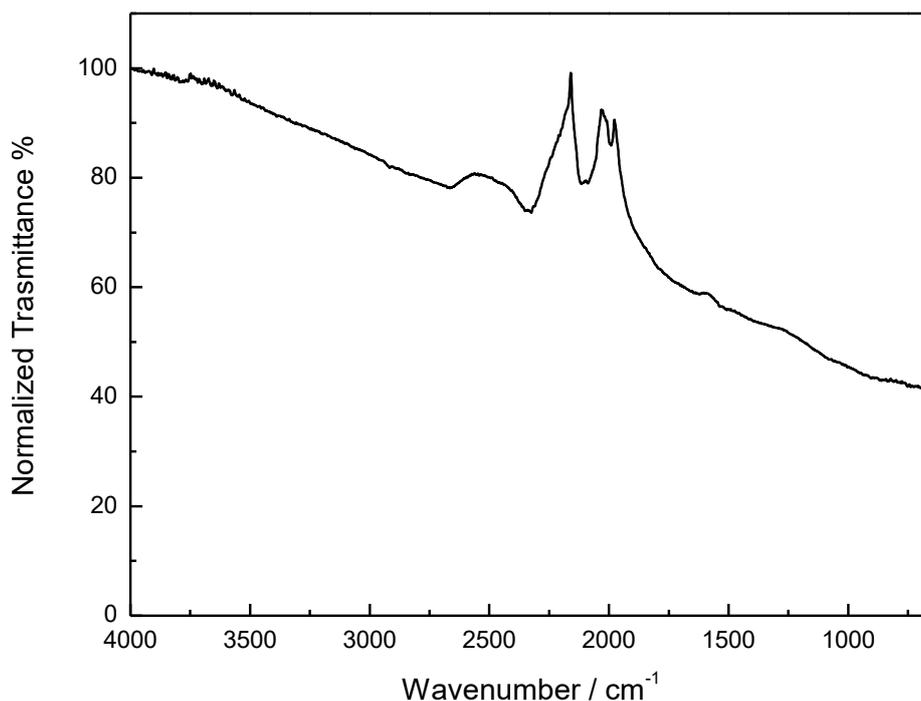


Figura 5. Analisi FTIR del nanocomposito SnO_x/RGO

In

Figura 5 è riportato lo spettro FTIR del nanocomposito SnO_x/RGO: anche in questo caso, l'annealing termico effettuato in atmosfera riducente porta alla sparizione di tutte delle bande relative ai gruppi funzionali originariamente presenti nell'acido poliacrilico a basso peso molecolare e nel Grafene Ossido.

L'analisi XRD del nanocomposito, riportata in Figura 6, è stata effettuata mediante diffrattometro per capillari in configurazione a dispersione angolare, equipaggiato con una sorgente di Mo_{Kα} (λ=0.709 Å). I dati sono stati convertiti in angoli riferiti alla sorgente di Cu in modo da poter confrontare i dati ottenuti con quelli precedentemente rilevati e presentati nel report Rds/PAR/2013.

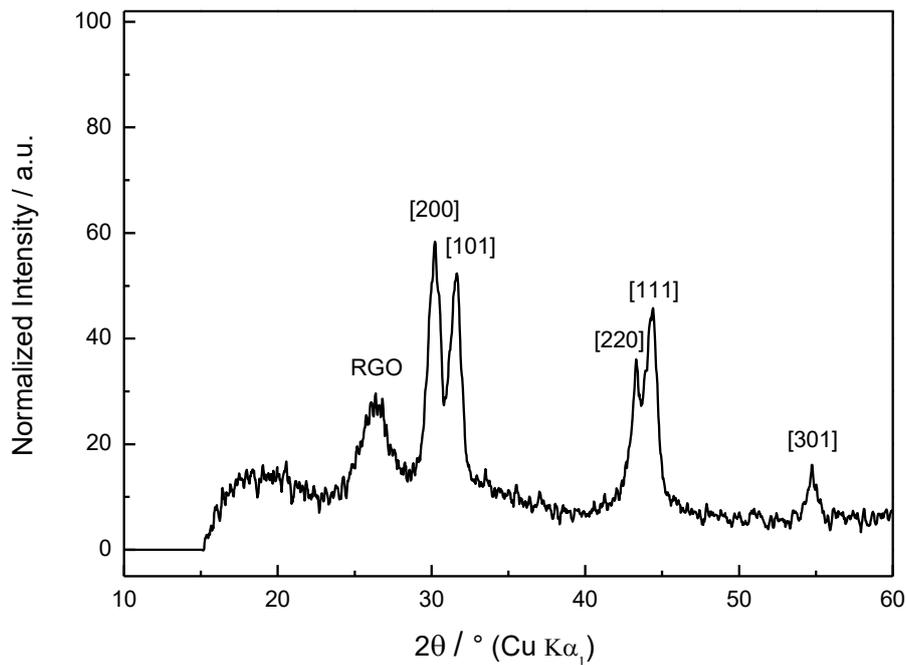


Figura 6. Pattern di diffrazione del nanocomposito SnO₂/RGO.

Il diffrattogramma mostra un picco allargato tipico di un carbone amorfo quale RGO, mentre i principali picchi delle fasi cristalline sono da attribuire a Sn metallico (cfr. RdS/PAR/2013). Possiamo quindi dedurre che il processo di sintesi ha portato, in questo caso, alla formazione di Sn piuttosto che di SnO₂ [2] (non si può escludere comunque la presenza di quantità minime di SnO_x, non individuabili tramite XRD), pertanto da qui in poi si farà riferimento al materiale come Sn/RGO. La riproducibilità delle condizioni sperimentali, soprattutto per quanto riguarda l'annealing finale, è quindi uno dei problemi che potrebbero affliggere un eventuale scale-up del nanocomposito SnO_x/RGO.

L'analisi termogravimetrica presentata in Figura 7 è stata effettuata in un intervallo di temperatura 55 °C – 920 °C in atmosfera di O₂ ad una velocità di 20 °C/min. Il nanocomposito mostra una elevata stabilità fino a 500 °C e una progressiva perdita di peso, dovuta alla conversione del carbone in CO₂, fino a T = 850°C.

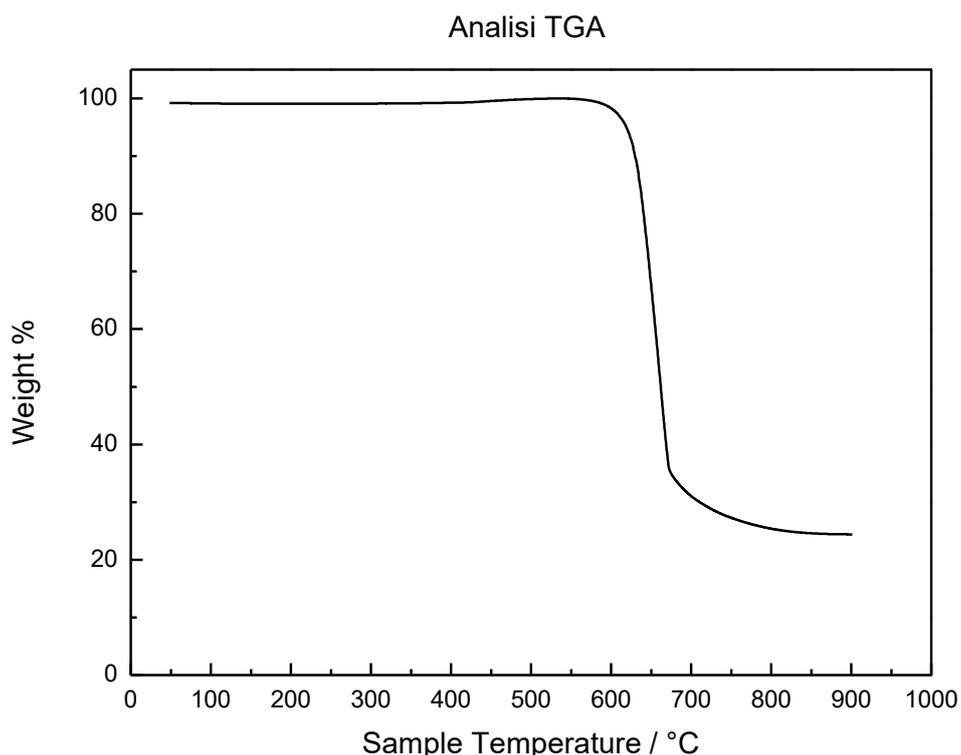


Figura 7. Analisi Termogravimetrica di Sn/RGO.

Il contenuto finale di Sn è stato quindi calcolato nella percentuale del 29.12 %.

2.5 Preparazione di anodi nanocompositi Si/RGO

La metodica utilizzata per la preparazione degli elettrodi è la seguente: la polvere di Acido Poliaccrilico ad alto peso molecolare ($M_w \approx 100000$ – Sigma-Aldrich – Dispersione 35% w/w in H_2O) è sciolta in etanolo, lasciando il sistema in agitazione magnetica. Successivamente le polveri di nanocomposito Si/RGO e SuperC65 (Imerys Carbon) sono pesate e macinate finemente in mortaio d’agata per almeno 20 minuti. La polvere ottenuta è dispersa nella soluzione di binder e lasciata in agitazione per tutta la notte. Lo slurry è steso su collettore di corrente di rame ($h \approx 10 \mu m$) tramite metodo Doctor Blade ad uno spessore di 100 μm e lasciato asciugare su piastra riscaldante a 70 °C per 2 ore.

Nella Tabella 1 sono riportate le caratteristiche di preparazione, la composizione e il loading dei singoli elettrodi.

Tabella 1. Caratteristiche degli elettrodi Si/RGO

Component	Massa	Percentuale
Si/RGO	100.97 mg	69.81 %
SuperC65	14.35 mg	9.92 %
PAA ($M_w \approx 100000$)	29.49 mg (PAA)	20.36 %
Etanolo	0.40 ml	////

2.6 Preparazione di anodi nanocompositi Sn/RGO

La procedura di preparazione degli elettrodi è stata effettuata pesando la polvere di Polivinilidene Fluoruro (PVDF) sciogliendola in N-metilpirrolidone (NMP) lasciando il sistema in agitazione magnetica. Successivamente la polvere di nanocomposito Sn/RGO e SuperC65 (Imerys Carbon) sono state pesate e macinate finemente in mortaio d'agata per 20 minuti. La polvere ottenuta è stata dispersa nella soluzione di binder e lasciata in agitazione per 4 ore. Lo slurry è stato steso su collettore di corrente di rame ($h \approx 10 \mu\text{m}$) tramite Doctor Blade ad uno spessore di $100 \mu\text{m}$ e lasciato asciugare su piastra riscaldante a $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore. La composizione dello strato elettrodico è riportata nella Tabella 2.

Tabella 2. Caratteristiche degli elettrodi Sn/RGO.

Componente	Massa	Percentuale
Sn/RGO	101.58 mg	79.92 %
SuperC65	12.70 mg	
PVDF	12.82 mg	
NMP	0.40 ml	\\\\\\

3 Conclusioni

Sono stati realizzati materiali anodici nanocompositi Si/RGO e Sn/RGO mediante sintesi microonde e successivo annealing, al fine di valutare la loro compatibilità con elettroliti per sistemi Li-S. Le caratterizzazioni FTIR, XRD, TGA hanno confermato la chimica e la composizione dei materiali nanocompositi, evidenziando che entrambe le procedure di sintesi forniscono materiali con contenuti riproducibili di Si e Sn nei compositi dell'ordine del 30%.

Gli anodi sono stati preparati con binder PAA e PVDF rispettivamente per i materiali Si/RGO e Sn/RGO.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Ohzuku., "Silicon-Based Negative Electrode for High-Capacity Lithium-Ion Batteries: "SiO"-Carbon Composite", J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A417.
2. A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, "High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries", Electrochimica Acta, 137 (2014), pp. 228-234.

5 Lista delle Abbreviazioni

1. FTIR – Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier
2. GOX – Grafene Ossido
3. RGO – Grafene Ossido Ridotto
4. TGA – Analisi Termogravimetrica
5. XRD – Diffrazione a Raggi X

Allegato- Curriculum Università di Camerino (Unicam)

Personale

Il gruppo di ricerca dell'Università di Camerino (Unicam) è costituito da:

F. Nobili (Ricercatore Confermato)

R. Tossici (Ricercatore Confermato)

3 Studenti di Dottorato e 1 Assegnista di Ricerca

Esperienze del Gruppo di Ricerca

Elettrochimica, elettro-analitica, spettro-elettrochimica applicate a batterie Li-ione, Na-ione e celle a combustibile tipo PEM.

Strumentazioni di laboratorio

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

Pubblicazioni ultimi cinque anni

- 1) Zarrabeitia Maider, Nobili Francesco, Munoz-Marquez Miguel Angel, Rojo Teofilo, Casas-Cabanias Montse (2016). Direct observation of electronic conductivity transitions and solid electrolyte interphase stability of Na₂Ti₃O₇ electrodes for Na-ion batteries. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 30, p. 78-83, ISSN: 0378-7753, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.112
- 2) Witkowska Agnieszka, Giuli Gabriele, Renzi Marco, Marzorati Stefania, Yiming Wubulikasimu, Nobili Francesco, Longhi Mariangela (2016). Fe local structure in Pt-free nitrogen-modified carbon based electrocatalysts: XAFS study. JOURNAL OF PHYSICS. CONFERENCE SERIES, vol. 712, ISSN: 1742-6588, doi: 10.1088/1742-6596/712/1/012131
- 3) Rezvani S. J., Ciambenzi M., Gunnella R., Minicucci M., Muñoz M. A., Nobili F., Pasqualini M., Passerini S., Schreiner C., Trapananti A., Witkowska A., Di Cicco A. (2016). Local Structure and Stability of SEI in Graphite and ZFO Electrodes Probed by As K-Edge Absorption Spectroscopy. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. C, NANOMATERIALS AND INTERFACES, vol. 120, ISSN: 1932-7447, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11798
- 4) Renzi M., D'Angelo G., Marassi R., Nobili F. (2016). Low platinum loading cathode modified with Cs₃H₂PMo₁₀V₂O₄₀ for polymer electrolyte membrane fuel cells. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 327, p. 11-20, ISSN: 0378-7753, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.024
- 5) Renzi Marco, Mignini Pasqualina, Giuli Gabriele, Marassi Roberto, Nobili Francesco (2016). Rotating disk electrode study of Pt/Cs₃HPMo₁₁VO₄₀ composite catalysts for performing and durable PEM fuel cells. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 41, p. 11163-11173, ISSN: 0360-3199, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.194
- 6) Prosini Pier Paolo, Carewska Maria, Tarquini Gabriele, Maroni Fabio, Birrozzi Agnese, Nobili Francesco (2015). A high-voltage lithium-ion battery prepared using a Sn-decorated reduced graphene oxide anode and a LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode. IONICS, ISSN: 0947-7047, doi: 10.1007/s11581-015-1577-x
- 7) Prosini Pp, Carewska M, Maroni F, Tossici R, Nobili F (2015). A lithium-ion battery based on LiFePO₄ and silicon/reduced graphene oxide nanocomposite. SOLID STATE IONICS, vol. 283, p. 145-151, ISSN: 0167-2738, doi: 10.1016/j.ssi.2015.10.001
- 8) Birrozzi Agnese, Maroni Fabio, Raccichini Rinaldo, Tossici Roberto, Marassi Roberto, Nobili Francesco (2015). Enhanced stability of SnSb/graphene anode through alternative binder and electrolyte additive for lithium ion batteries application. JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 294, p. 248-253.
- 9) Di Cicco Andrea, Giglia Angelo, Gunnella Roberto, Koch Stephan L., Mueller Franziska, Nobili Francesco, Pasqualini Marta, Passerini Stefano, Tossici Roberto, Witkowska Agnieszka (2015). SEI Growth and Depth

Profiling on ZFO Electrodes by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. *ADVANCED ENERGY MATERIALS*, doi: 10.1002/aenm.201500642.

- 10) Yiming Wubulikasimu, Gabriele Giuli, Arianna Moretti, Francesco Nobili, Karl Thomas Fehr, Eleonora Paris, Roberto Marassi (2015). Synthesis and characterization of Zn-doped LiFePO₄ cathode materials for Li-ion battery. *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS*, vol. 155, p. 191-20.
- 11) A. Moretti, F. Maroni, I. Osada, F. Nobili, S. Passerini (2015). V₂O₅ Aerogel as a Versatile Cathode Material for Lithium and Sodium Batteries. *CHEMELECTROCHEM*, vol. 2, p. 529-537.
- 12) 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.
- 13) Agnese Birrozzi, Rinaldo Raccichini, Francesco Nobili, Mario Marinaro, Roberto Tossici, Roberto Marassi (2014). High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries. *ELECTROCHIMICA ACTA*, vol. 137, p. 228-234.
- 14) Giuseppe Antonio Elia, Francesco Nobili, Roberto Tossici, Roberto Marassi, Alberto Savoini, Stefania Panero, Jusef Hassoun (2014). Nanostructured tin-carbon/ LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ lithium-ion battery operating at low temperature. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 275, p. 227-233.
- 15) M. Secchiaroli, F. Nobili, R. Tossici, G. Giuli, R. Marassi (2014). Synthesis and electrochemical characterization of high rate capability Li₃V₂(PO₄)₃/C prepared by using poly(acrylic acid) and D-(+)-glucose as carbon sources. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 275, p. 792-798.
- 16) Arianna Moretti, Fabio Maroni, Francesco Nobili, Stefano Passerini (2014). V₂O₅ electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder. *JOURNAL OF POWER SOURCES*, vol. 293, p. 1068-1072.
- 17) 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", *El. Acta* 109 (2013) 207-21.
- 18) 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.
- 19) 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.
- 20) 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.
- 21) 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.
- 22) 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.
- 23) 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.
- 24) 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
- 25) 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.