



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Na

Marta Pasqualini, Leonardo Sbrascini, Gilberto Carbonari, Roberto
Tossici, Francesco Nobili



CARATTERIZZAZIONE DI ANODI COMPOSITI BASATI SU MATERIALI A CONVERSIONE PER CELLE AL Na

Marta Pasqualini, Leonardo Sbrascini, Gilberto Carbonari, Roberto Tossici, Francesco Nobili
(Università degli Studi di Camerino, Scuola di Scienze e Tecnologie)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

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

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi e caratterizzazione di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li e al Na"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Camerino: Prof. Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI E ASSEMBLAGGIO CELLE	6
2.2 ANODI A BASE DI MnO COMMERCIALE	7
2.2.1 Preparazione degli elettrodi.....	7
2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	7
2.3 ANODI A BASE DI Fe ₃ O ₄	10
2.3.1 Preparazione degli elettrodi.....	10
2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	10
2.4 ANODI A BASE DI MnFe ₂ O ₄	12
2.4.1 Preparazione degli elettrodi.....	12
2.4.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	12
2.5 ANODI A BASE DI NANOSFERE CAVE DI Fe ₃ O ₄	14
2.5.1 Preparazione degli elettrodi.....	14
2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	14
2.6 ANODI A BASE DI Fe ₃ O ₄ /C.....	15
2.6.1 Preparazione degli elettrodi.....	15
2.6.2 Caratterizzazione elettrochimica.....	15
3 CONCLUSIONI	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18
5 LISTA DELLE ABBREVIAZIONI	18
ALLEGATO - CURRICULUM DELL'UNITÀ DI RICERCA UNICAM.....	19
PERSONALE	19
ESPERIENZE DEL GRUPPO DI RICERCA	19
STRUMENTAZIONI DI LABORATORIO	19
PUBBLICAZIONI ULTIMI CINQUE ANNI	19

Sommario

Sono illustrate le attività di caratterizzazione elettrochimica di anodi nanocompositi per batterie Na-ione a base di ossidi metallici realizzati presso l'Unità di Ricerca Università di Camerino, in relazione all'Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione 2016 tra ENEA e Università degli Studi di Camerino, Scuola di Scienze e Tecnologie - Sezione Chimica.

Sono stati sviluppati diversi elettrodi, sia partendo da materiali commerciali (MnO) e procedendo quindi all'ottimizzazione dello slurry, sia utilizzando materiali sintetizzati in laboratorio quali: Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , nanosfere cave di Fe_3O_4 , Fe_3O_4 carbon-coated. Le polveri dei vari materiali attivi sono state sottoposte a caratterizzazioni strutturali e morfologiche, e sono state utilizzate per preparare anodi per celle Li-ione (su collettore di Cu metallico) e per celle Na-ione (su collettore di Al metallico).

Il presente rapporto tecnico Caratterizzazione di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Na riporta i risultati relativi alle caratterizzazioni elettrochimiche in celle Na-ione (vs. Na metallico), mentre per le attività di sintesi, caratterizzazione morfologica e strutturale, preparazione degli elettrodi, caratterizzazione elettrochimica in celle Li-ione si rimanda al rapporto Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li.

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata mediante cicli galvanostatici volti ad esaminare la capacità specifica e la ritenzione di capacità a lungo termine a regime 1C.

Dall'analisi dei risultati, si può concludere che i materiali a conversione analizzati non rappresentano al momento una soluzione efficace per l'utilizzo come anodi in celle Na-ione, in quanto sia le capacità in carica/scarica sia la ritenzione di capacità risultano notevolmente inferiori rispetto a quanto ottenuto in celle Li-ione. Risultati promettenti sono stati comunque ottenuti con un elettrodo a base di Fe_3O_4 carbon-coated, con capacità dell'ordine dei 300 mAh/g, anche se tale anodo mostra una limitata efficienza coulombica.

1 Introduzione

Ricerche recenti hanno focalizzato la loro attenzione sul consumo di litio negli ultimi anni, rivelando che, già nel 2012, circa il 27% delle risorse di litio disponibili è stato destinato alla produzione di batterie ricaricabili; ulteriori studi sul mercato delle batterie hanno inoltre messo in luce la sempre crescente domanda di litio, stimando un incremento fino al 65% del fabbisogno delle risorse di quest'ultimo per soddisfare le richieste energetiche [1]. A causa della limitata localizzazione geografica delle risorse di litio metallico, si è dunque assistito ad un aumento dei prezzi e ad una crescente preoccupazione circa la sua disponibilità a lungo termine, soprattutto dal punto di vista della sua efficienza economica. In virtù di ciò, sta emergendo un sempre crescente interesse verso la progettazione di batterie alternative, tra cui le batterie sodio-ione: l'abbondanza del sodio sulla crosta terrestre, la reattività chimica simile a quella del litio, la possibilità di impiegare materiali a più basso costo e il know-how consolidato proveniente dalle tecnologie litio-ione, hanno fatto sì che le celle sodio-ione siano considerate diventare un ottimo potenziale candidato per la realizzazione di nuovi dispositivi di stoccaggio di energia, anche se sono tuttora in corso studi riguardanti la loro ottimizzazione, con lo scopo ultimo di raggiungere prestazioni comparabili a quelle delle batterie litio-ione e quindi una produzione su scala industriale [2,3,4].

Nonostante le celle Na-ione condividano i medesimi principi chimici e di funzionamento su cui si basano le celle Li-ione, sono però ancora in corso diversi studi per il raggiungimento dell'obiettivo, e ad oggi non è possibile considerare la tecnologia Na-ione un'alternativa sufficientemente valida da poter essere distribuita a livello commerciale. Nonostante la possibilità di utilizzare un collettore di Al anche all'anodo, in sostituzione del più costoso Cu in quanto Na non forma leghe con Al nella finestra di potenziale utilizzata, le attuali celle Na-ione non riescono a raggiungere le densità energetiche e le performance delle celle Li-ione; ciò è dovuto sia al maggior peso equivalente del sodio, sia al suo maggior potenziale di ionizzazione, che comporta una maggiore difficoltà nel trasferimento elettronico dal metallo alcalino al materiale anodico [5]. In particolare, uno degli ostacoli maggiori nella realizzazione di dispositivi Na-ione è la difficoltà nel reperire adeguati materiali anodici, poiché si è da subito resa evidente l'impossibilità di utilizzare, ad esempio, la grafite (materiale commercialmente usato per le batterie Li-ione) come host per l'inserzione di ioni Na^+ , in quanto gli spazi interlayer della grafite non sono sufficientemente grandi da permettere l'intercalazione degli ioni Na^+ , a causa del loro più grande raggio atomico rispetto agli ioni Li^+ [6].

Pertanto, sono stati proposti dei materiali alternativi che consentano lo stoccaggio di ioni Na^+ con meccanismi alternativi all'intercalazione, tra cui gli ossidi metallici che basano la loro reattività con il Na^+ sul meccanismo di conversione [7]:



Il presente rapporto tecnico descrive quindi i risultati ottenuti durante la caratterizzazione elettrochimica in semicelle Na-ione di alcuni materiali basati su ossidi a conversione (mentre il rapporto tecnico "Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li" dettaglia le procedure di sintesi e caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica in celle Li-ione).

Per ognuno dei materiali sintetizzati - Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , nanosfere cave di Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, sono quindi illustrate le attività relative a:

- (1) preparazione di elettrodi e celle Na-ione;
- (2) caratterizzazione elettrochimica delle prestazioni in carica/scarica.

Inoltre, è riportata la caratterizzazione elettrochimica di un elettrodo a base di polvere di MnO commerciale, come termine di riferimento per le prestazioni.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione degli elettrodi e assemblaggio celle

Le procedure di sintesi dei materiali attivi, utilizzati sia per celle Li-ione che per celle Na-ione, sono descritte nel Rapporto Tecnico Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li .

Per quanto riguarda la preparazione degli elettrodi, si è seguita la stessa procedura utilizzata per celle Li-ione, sostituendo il collettore di Cu con un collettore di Al. Infatti, a differenza del Li, il Na non può formare leghe con Al alle temperature e ai potenziali di esercizio delle celle Na-ione, pertanto è possibile utilizzare Al in sostituzione del più costoso Cu.

Tutti gli elettrodi sono stati realizzati disperdendo in etanolo il materiale attivo, un binder acido poliacrilico ad elevato peso molecolare (PAA, Sigma-Aldrich, m.w.= 450000), carbone conduttore (SuperC-65) ed eventualmente tensioattivi (Triton X®) per migliorare la dispersione delle varie componenti. Si è stratificato tramite Doctor Blade su foglio di Al ad uno spessore di 150µm, per poi lasciare ad asciugare inizialmente a temperatura ambiente e successivamente a 70°C per circa 2h. Alcuni elettrodi non sono stati pressati, mentre altri sono stati pressati tramite pressa idraulica a diversi valori di pressione.

Tutti gli elettrodi sono stati testati in celle a 3 elettrodi tipo Swagelock, utilizzando l'elettrodo contenente il materiale attivo come elettrodo lavorante (diametro 9 mm), dischi di Na metallico (diametro 9 mm) come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento, dischi di fibra di vetro Whatmann GF-A come separatore. Come elettroliti sono stati testati: (i) una soluzione commerciale di Sodio bis(trifluorometansulfonil)immide (NaTFSI) 1M in EC:DEC 1:1 v/v (Solvionic); (ii) una soluzione preparata in dry-box di NaClO₄ (Sigma Aldrich) 1M in EC:PC (Solvionic) 1:1 v/v. Le misure elettrochimiche sono state eseguite su workstation VMP-2, VMP-3, SP-150 della Bio-Logic, utilizzando il software di controllo EC-Lab. Tutti i potenziali sono riferiti alla coppia Na⁺/Na.

2.2 Anodi a base di MnO commerciale

2.2.1 Preparazione degli elettrodi

Sono state verificate le prestazioni di elettrodi ottenuti da uno slurry di composizione materiale attivo:carbone amorfo:binder 69:20:10 disciolto in etanolo, in presenza di tensioattivo Triton.

Tabella 1. Composizione dell'elettrodo a base di MnO/C/PAA.

MnO_3_Al	
MnO	69.1%
SuperC65	19.6%
PAA	10.3%
Triton	1%

2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica

Gli elettrodi sono stati testati inizialmente in NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v. I cicli sono stati effettuati ad un C-rate di 1C (747 μA considerando la capacità teorica di MnO pari a 747 mAhg^{-1}). Sono stati inoltre valutati: (1) l'eventuale impatto sulle prestazioni da parte del range di potenziale entro cui le ciclazioni sono effettuate; (2) l'eventuale impatto della pressione applicata sugli elettrodi seccati prima di assemblare le celle (0, 4.71, 7.86 ton/cm^2).

Analizzando i risultati in funzione dell'intervallo di potenziale (Figura 1), si nota che l'adozione di un cut-off inferiore (1mV vs. 10 mV) produce un aumento della capacità irreversibile durante i cicli iniziali (Figura 1a), a causa di processi irreversibili quali deposizione di metallo a basso potenziale, che invece sono appena accennati (vedi Figura 1b) nell'intervallo di potenziale più ristretto. Questo eccesso di capacità è perso rapidamente, e successivamente le capacità degli elettrodi ciclati nei due intervalli di potenziale $1 \text{ mV} < E < 3\text{V}$ e $10 \text{ mV} < E < 3\text{V}$ sono equivalenti. Pertanto, anche per gli esperimenti successivi si è deciso di adottare l'intervallo di potenziale $10 \text{ mV} < E < 3\text{V}$. Dai profili di potenziale è inoltre possibile notare la mancanza di plateau rispetto alle celle assemblate con il litio, indice di assenza di transizione di fase ben definite.

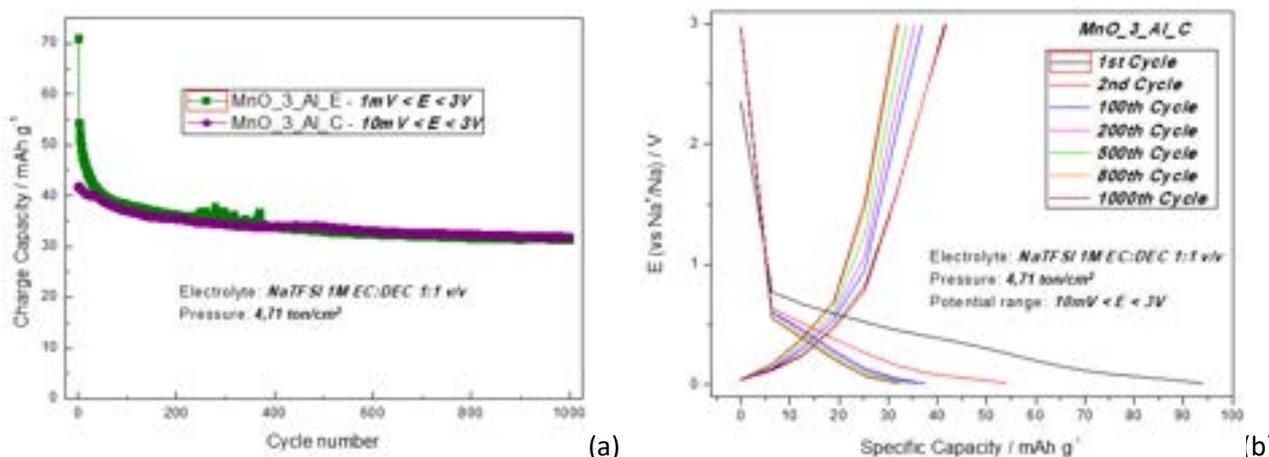


Figura 1. (a) Capacità in carica/scarica dell'elettrodo di MnO in NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v. C-rate 1C, intervalli di potenziale $1\text{mV} < E < 3\text{V}$ e $10 \text{ mV} < E < 3\text{V}$. (b) Profili galvanostatici nell'intervallo $10 \text{ mV} < E < 3\text{V}$.

In Figura 2 sono riportati gli andamenti delle capacità di elettrodi su cui sono stati applicati vari valori di pressione: 0 (N.P.), 4.71, 7.86 ton/cm^2 . Gli elettrodi pressati ad un valore di pressione intermedio (4.71 ton/cm^2) forniscono le prestazioni migliori tra gli elettrodi testati. Infatti, a pressioni elevate i pori dell'elettrodo vengono compressi eccessivamente, ostacolando la bagnabilità da parte dell'elettrolita e la diffusione del sale, mentre in assenza di pressione probabilmente non vi è un adeguato contatto tra i componenti dell'elettrodo.

Tuttavia, poiché gli elettrodi non hanno presentato prestazioni elettrochimiche degne di nota in nessuna delle condizioni analizzate, sono stati testati con l'elettrolita NaClO₄ 1M in EC:PC 1:1 v/v. Come mostrato in Figura 3, anche con questo elettrolita le prestazioni in carica/scarica risultano insoddisfacenti.

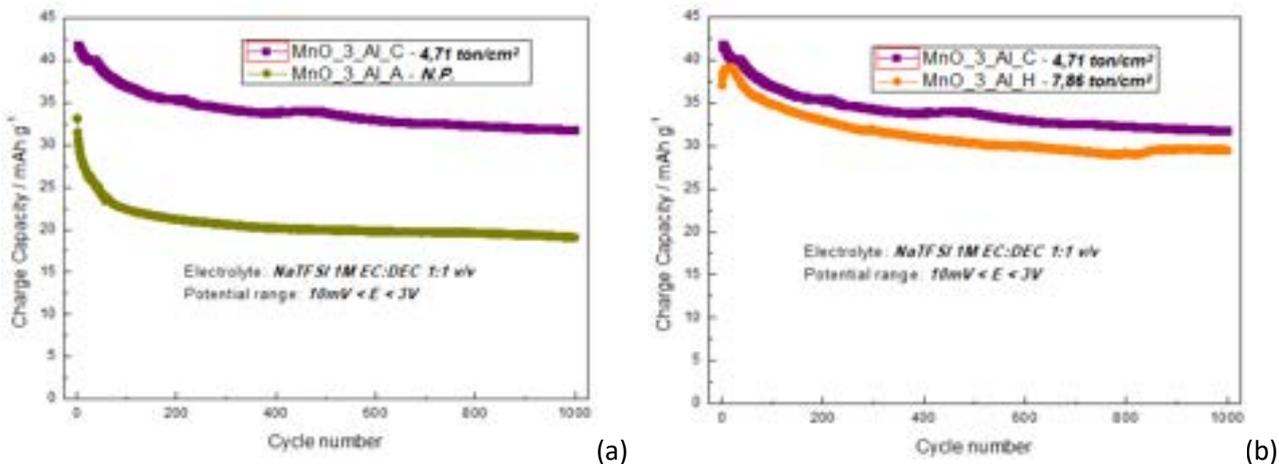


Figura 2. Confronto delle capacità in carica/scarica degli elettrodi a diversi valori di pressione in NaTFSI 1M in EC:DEC 1:1 v/v. Rate 1C, 10 mV < E < 3V. (a) P=0 vs. P=4.71 ton/cm²; (b) P= 7.86 ton/cm² vs. P= 4.71 ton/cm².

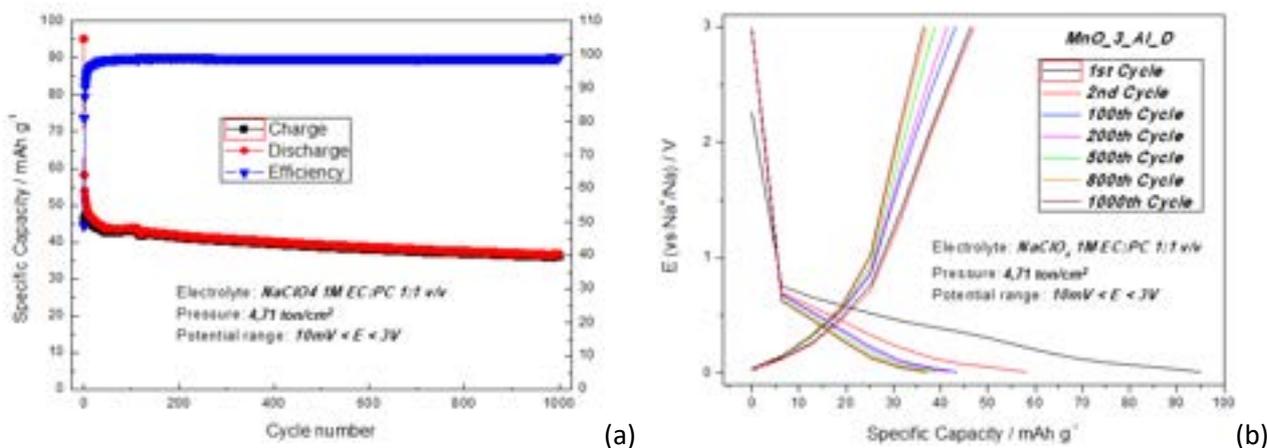
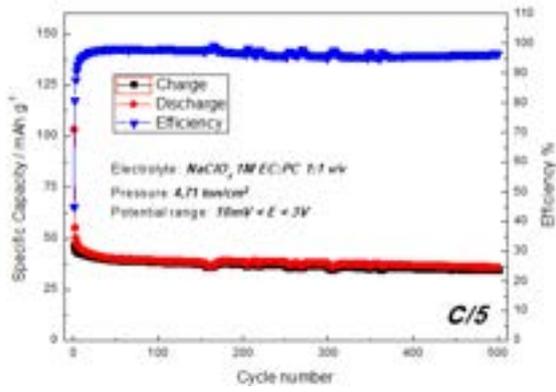
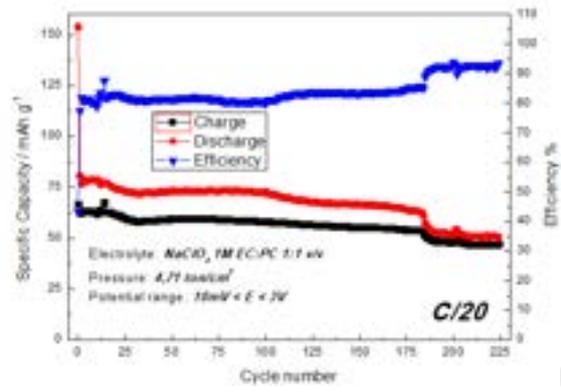


Figura 3. (a) Capacità in carica/scarica dell'elettrodo di MnO in NaClO₄ 1M in EC:PC 1:1 v/v. C-rate 1C, 10 mV < E < 3V. (b) Profili galvanostatici.

Infine, sono state verificate le prestazioni in condizioni di polarizzazione ridotta, abbassando le correnti di carica/scarica a C/5 e C/20. Come mostrato in Figura 4, in entrambi i casi l'aumento di capacità è solo marginale; inoltre al rate più basso C/20 si osserva una bassa efficienza coulombica. Questo fenomeno è probabilmente dovuto al fatto che a correnti basse anche processi di origine chimica, con cinetiche lente, possono contribuire all'irreversibilità della cella.



(a)



(b)

Figura 4. Capacità in carica/scarica dell'elettrodo di MnO in NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v. 10 mV < E < 3V. (a) C-rate C/5; (b) C-rate C/20.

2.3 Anodi a base di Fe₃O₄

2.3.1 Preparazione degli elettrodi

Due diversi materiali Fe₃O₄ sono stati preparati per coprecipitazione in ambiente ammoniacale, come dettagliato nel rapporto tecnico Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li. I materiali ottenuti dalle due differenti sintesi (Fe₃O₄ A e Fe₃O₄ B) differiscono per i diversi tempi (18h e 8h, rispettivamente) durante i quali le miscele di reazione sono state lasciate a riflusso. Sono stati quindi preparati due distinti slurries, disciogliendo in etanolo il materiale attivo, il carbone conduttivo e il binder PAA nella composizione percentuale 70:20:10 (vedi Tabella 2). Si è dunque stratificato su foglio di Al tramite Doctor Blade ad uno spessore di 100 µm, lasciando poi asciugare il solvente prima a temperatura ambiente ed in seguito a 70°C per 2h. Sono stati ricavati due strati, denominati rispettivamente FO_A_18h_Al (materiale attivo Fe₃O₄ A) e FO_B_8h_Al (materiale attivo Fe₃O₄ B). Gli elettrodi ricavati sono stati poi pressati tramite pressa idraulica a 4.71 ton/cm².

Tabella 2. Composizione degli elettrodi a base di Fe₃O₄/C/PAA.

FO_1_18h_Al		FO_2_8h_Al	
Fe ₃ O ₄ - A	70%	Fe ₃ O ₄ - B	70%
SuperC65	20%	SuperC65	20%
PAA	10%	PAA	10%

2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica

È stata eseguita una voltammetria ciclica (CV) preliminare in NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 ad una velocità di 50 µV/s per individuare i processi redox; sono state poi confrontate le prestazioni dei materiali ottenuti da entrambe le sintesi (riflusso 18h e 8h) mediante ciclazioni galvanostatiche.

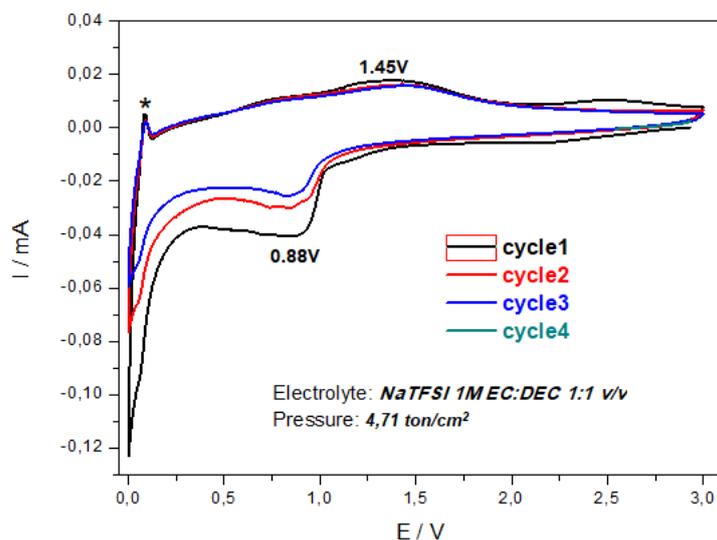


Figura 5. Voltammetria ciclica dell'elettrodo FO_A_18h_Al. 0.01 < E < 3V. Scan rate = 50 µV/s.

Dai risultati ottenuti in Figura 5 è possibile osservare un picco catodico a 0.88V, corrispondente alla reazione di conversione di Fe²⁺ e Fe³⁺ al loro stato metallico ed alla formazione di Na₂O; il largo picco anodico intorno a 1.45V può essere attribuito alla reazione di ossidazione del Fe metallico. Un ulteriore picco molto stretto è presente a circa 0.08V, ed indica la deposizione di Na metallico a basso potenziale.

Le prestazioni in carica/scarica di entrambi gli elettrodi FO_A_18h_Al e FO_B_8h_Al sono state valutate in elettrolita NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v a C-rate 1C (calcolato sulla base di una capacità teorica di 924 mAh/g) nell'intervallo di potenziale 10mV < E < 3V.

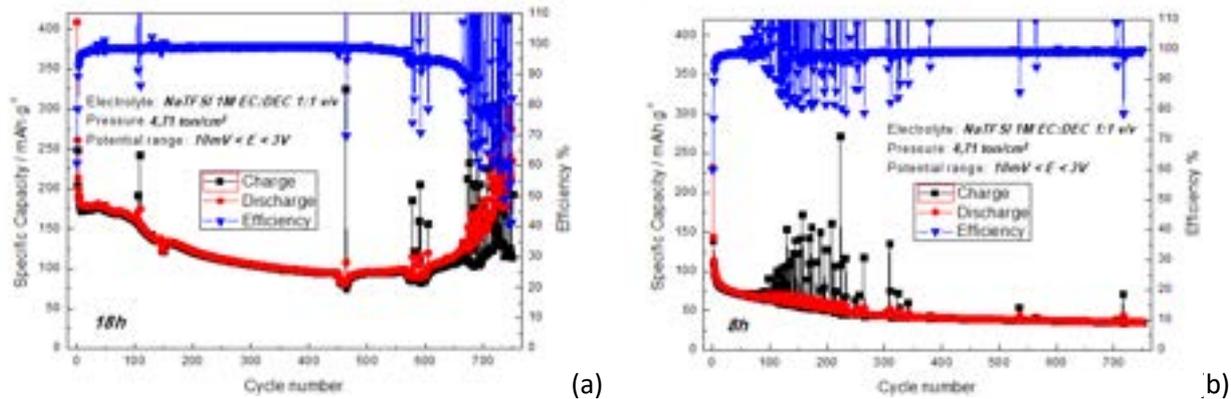


Figura 6. Capacità in carica/scarica degli elettrodi (a) FO_A_18h_AI; (b) FO_B_8h_AI in NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v. Rate 1C. 10 mV < E < 3V.

Entrambi gli elettrodi rivelano prestazioni migliori rispetto a quello preparato a partire da MnO commerciale. La semicella con l'elettrodo derivante dalla sintesi con tempo di reflusso di 18h mostra una migliore ciclabilità, con capacità superiori a 150 mAh/g anche dopo i 100 cicli, e comunque sempre superiori a 100 mAh/g per tutti i 700 cicli in esame. Dopo i 450 cicli si mostrano però notevoli segni di instabilità e perdite di efficienza, dovute probabilmente a instabilità dell'interfaccia elettrodo/elettrolita. La semicella con l'elettrodo derivante dalla sintesi con tempo di reflusso di 8h mostra invece un decadimento di prestazioni molto più rapido.

Sono stati poi effettuati test di carica/scarica in elettrolita NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v nelle stesse condizioni (rate 1C, 10 mV < E < 3V).

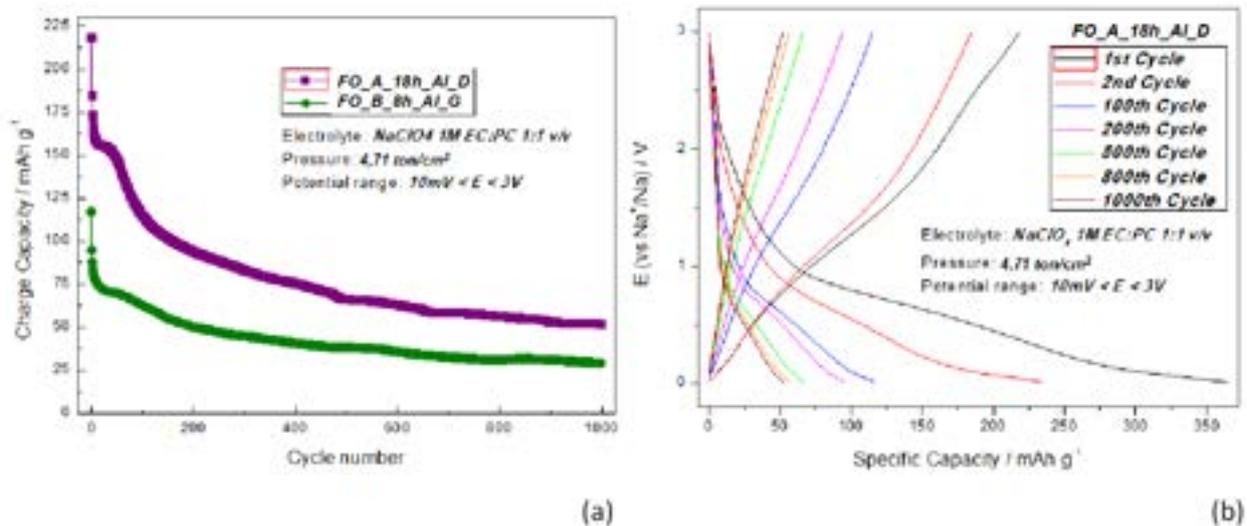


Figura 7. (a) Capacità in carica/scarica degli elettrodi FO_A_18h_AI e FO_B_8h_AI in NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v. C-rate 1C, 10 mV < E < 3V. (b) Profili galvanostatici dell'elettrodo FO_1_18h_AI.

Le prestazioni ottenute sono paragonabili a quelle ottenute con l'elettrolita NaTFSI 1M in EC:DEC 1:1, ma non sono visibili spike di capacità e perdite di efficienza dovute a instabilità interfaciali, segno che l'elettrolita NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v è probabilmente in grado di formare un'interfaccia più stabile su questo tipo di elettrodi.

2.4 Anodi a base di $MnFe_2O_4$

2.4.1 Preparazione degli elettrodi

Due diversi materiali $MnFe_2O_4$ sono stati preparati per coprecipitazione in ambiente ammoniacale, come dettagliato nel rapporto tecnico Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li. I materiali ottenuti dalle due differenti sintesi differiscono per le diverse temperature ($T = 600\text{ °C}$ vs. 900 °C) a cui sono stati sottoposti durante lo step finale di annealing. Sono stati quindi preparati due distinti slurries, disciogliendo in etanolo il materiale attivo, il carbone conduttivo e il binder PAA nella composizione percentuale 70:20:10 (vedi Tabella 3). Si è dunque stratificato su foglio di Al tramite Doctor Blade ad uno spessore di $100\text{ }\mu\text{m}$, lasciando poi asciugare il solvente prima a temperatura ambiente ed in seguito a 70 °C per 2h. Sono stati ricavati due strati, denominati rispettivamente MFO_1_600_Al e MFO_2_900_Al. Gli elettrodi ricavati sono stati poi pressati tramite pressa idraulica a 4.71 ton/cm^2 . Le due formulazioni sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Composizione degli slurries MFO_1_600_Al e MFO_2_900_Al

MFO_1_600_Al		MFO_2_900_Al	
MnFe ₂ O ₄ - 600	70%	MnFe ₂ O ₄ - 900	70%
SuperC65	20%	SuperC65	20%
PAA	10%	PAA	10%

2.4.2 Caratterizzazione elettrochimica

Sono state confrontate le prestazioni dei materiali ottenuti dai due trattamenti termici, usando gli strati denominati MFO_1_600_Al e MFO_2_900_Al. Il primo test galvanostatico è stato eseguito usando come elettrolita NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v (Solvionic), a C-rate 1C (calcolato sulla base di una capacità teorica di 928 mAh/g) e nel range di potenziale $10\text{ mV} < E < 3\text{ V}$.

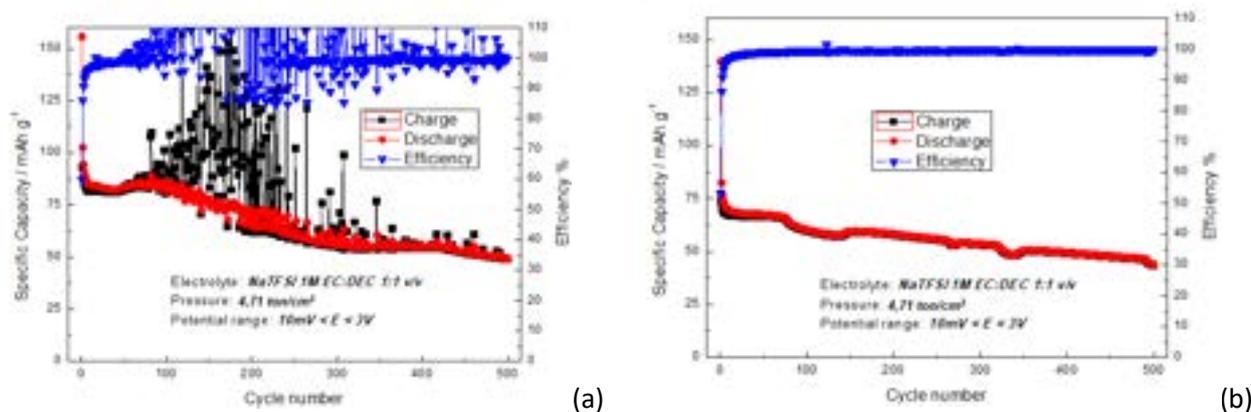


Figura 8. Capacità in carica/scarica degli elettrodi (a) MFO_1_600_Al; (b) MFO_2_900_Al in NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v. C-rate 1C. $10\text{ mV} < E < 3\text{ V}$.

I due elettrodi mostrano prestazioni simili (Figura 8), con capacità che decrescono da circa 75 mAh/g dopo 500 cicli, ma con una maggiore stabilità interfacciale per l'elettrodo preparato dall'ossido che ha subito annealing a 900 °C . Le capacità fornite non sono comunque rilevanti, pertanto sono stati effettuati test in elettrolita $\text{NaClO}_4\text{ 1M}$ in EC:PC 1:1 v/v.

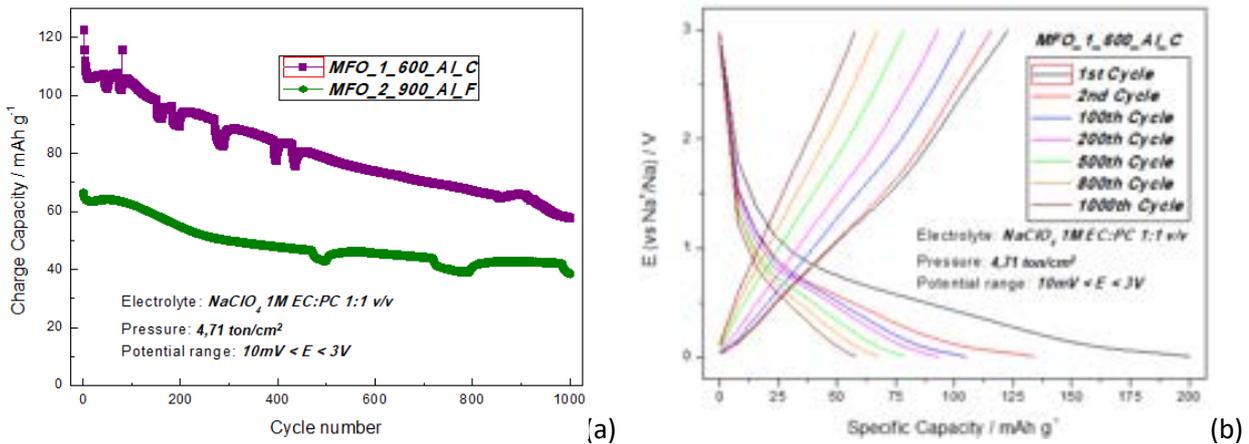


Figura 9. (a) Capacità in carica/scarica degli elettrodi MFO_1_600_AI e MFO_2_900_AI in NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v. C-rate 1C, 10 mV < E < 3V. (b) Profili galvanostatici dell'elettrodo MFO_1_600_AI.

Dai grafici riportati in Figura 9, risulta che l'elettrolita NaClO₄ 1M in EC:PC 1:1 v/v può stabilizzare le prestazioni in carica/scarica e l'interfaccia dell'elettrodo contenente l'ossido trattato a 600°C. Per l'elettrodo contenente l'ossido trattato a 900°C non si osservano invece miglioramenti, né per quanto riguarda i valori capacità specifica, né per quanto riguarda la stabilità interfacciale.

L'elettrodo contenente l'ossido trattato a 600°C è stato infine sottoposto a ciclagioni ad un C-rate pari a C/20. In queste condizioni (Figura 10) si osserva un aumento della capacità, indice che la limitazione delle prestazioni ha anche origini di natura cinetica; al tempo stesso, si osserva una parziale perdita di efficienza, indice che in queste condizioni anche processi lenti di origine chimica possono contribuire all'irreversibilità in carica/scarica.

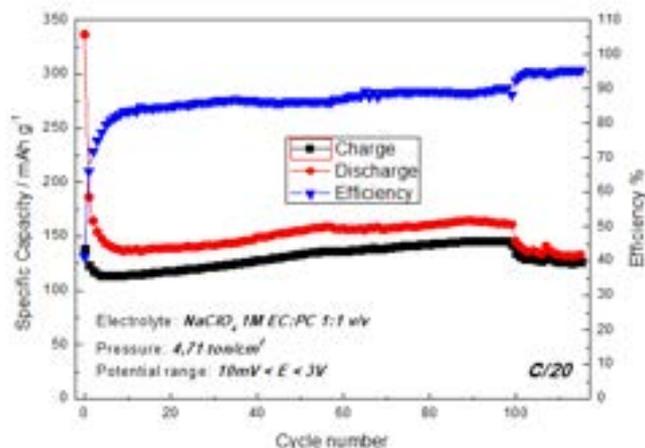


Figura 10. Capacità in carica/scarica dell'elettrodo MFO_1_600_AI in NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v. 10 mV < E < 3V, C-rate C/20.

2.5 Anodi a base di nanosfere cave di Fe₃O₄

2.5.1 Preparazione degli elettrodi

Le nanosfere cave di Fe₃O₄ sono stati preparate per coprecipitazione in ambiente ammoniacale su template di nanosfere di PMMA, come dettagliato nel rapporto tecnico Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li .

Per la preparazione di elettrodi a base di nanosfere cave di Fe₃O₄, è stato preparato uno slurry, denominato PMMA/FO_AI, la cui composizione è riportata nella Tabella 4 e da cui è stato preparato un elettrodo su collettore di Al metallico (spessore dello slurry = 100 µm).

Tabella 4. Composizione dello slurry PMMA/FO_AI

PMMA/FO_AI	
C/Fe ₃ O ₄	80%
SuperC65	10%
PAA	10%

2.5.2 Caratterizzazione elettrochimica

Sono state confrontate le prestazioni in carica/scarica dell'elettrodo con i due diversi elettroliti NaTFSI 1M in EC:DEC 1:1 v/v e NaClO₄ 1M in EC:PC 1:1 v/v. Entrambi sono stati testati nel range di potenziale 10mV < E < 3V. La corrente di carica/scarica è stata fissata a 500 mA g⁻¹.

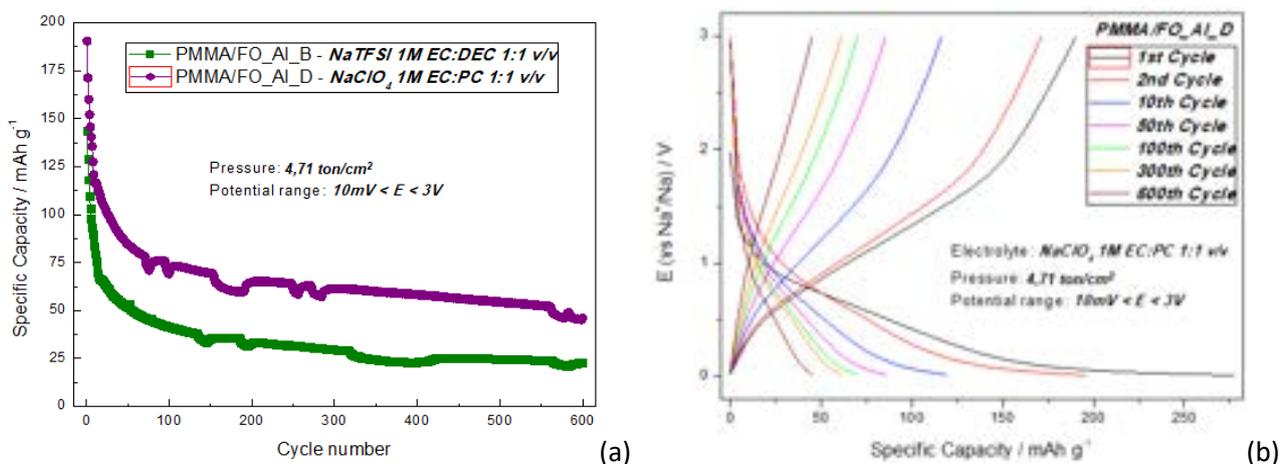


Figura 11. (a) Capacità in carica/scarica dell'elettrodo PMMA/FO_AI in NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v e NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v. $I = 500 \text{ mA g}^{-1}$, $10 \text{ mV} < E < 3 \text{ V}$. (b) Profili galvanostatici dell'elettrodo PMMA/FO_AI in NaClO₄ 1M EC:PC 1:1 v/v.

Dai grafici mostrati in Figura 11, entrambe le celle evidenziano elevata irreversibilità durante i cicli iniziali e prestazioni non soddisfacenti. In particolare la cella ciclata in elettrolita a base di NaTFSI fornisce capacità in carica/scarica inferiori ai 50 mAh/g, mentre la cella ciclata in NaClO₄ fornisce valori di capacità paragonabili ai materiali illustrati precedentemente (circa 75 mAh/g).

2.6 Anodi a base di Fe_3O_4/C

2.6.1 Preparazione degli elettrodi

Il materiale Fe_3O_4/C è stato preparato per coprecipitazione di Fe_3O_4 in ambiente ammoniacale, successiva polimerizzazione di PMMA sulla superficie dell'ossido e annealing finale a $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ per formare il carbon coating. I dettagli della sintesi e della caratterizzazione sono riportati nel rapporto tecnico Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li.

Per il materiale Fe_3O_4/C , è stato preparato uno slurry, denominato FO/C_Al, la cui composizione è riportata nella Tabella 5 e da cui è stato preparato un elettrodo su collettore di Al metallico (spessore dello slurry = $100\text{ }\mu\text{m}$).

Tabella 5. Composizione dello slurry FO/C_Al

FO/C_Al	
Fe_3O_4/C	80%
SuperC65	10%
PAA	10%

2.6.2 Caratterizzazione elettrochimica

Sono stati effettuati cicli galvanostatici con i due elettroliti NaTFSI 1M in EC:DEC 1:1 v/v e $NaClO_4$ 1M in EC:PC 1:1 v/v. Entrambi sono stati testati nel range di potenziale $10\text{mV} < E < 3\text{V}$. La corrente di carica/scarica è stata fissata a 500 mA g^{-1} .

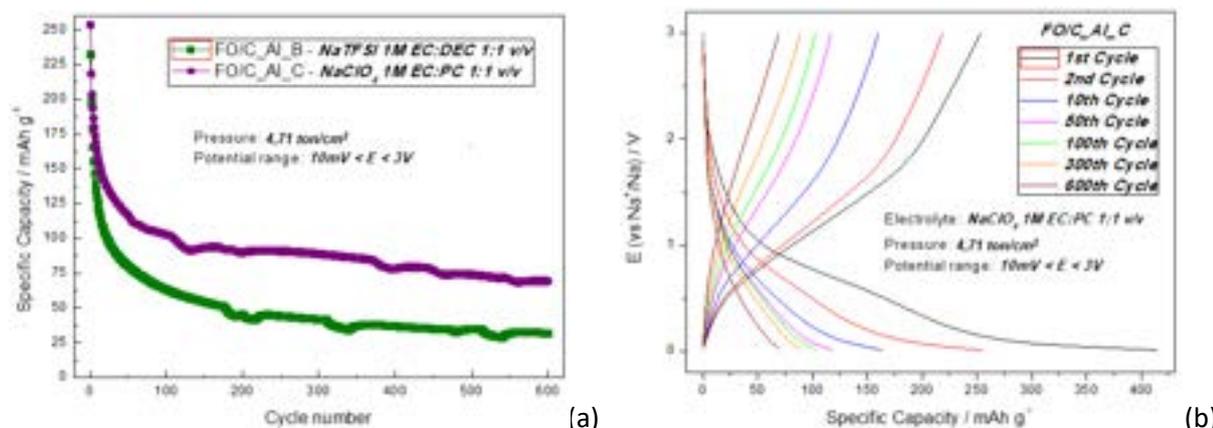


Figura 12. (a) Capacità in carica/scarica dell'elettrodo FO/C_Al in NaTFSI 1M EC:DEC 1:1 v/v e $NaClO_4$ 1M EC:PC 1:1 v/v. $I = 500\text{ mA g}^{-1}$, $10\text{ mV} < E < 3\text{V}$. (b) Profili galvanostatici dell'elettrodo FO/C_Al in $NaClO_4$ 1M EC:PC 1:1 v/v.

Dai dati riportati nei grafici (Figura 12) risultano evidenti le prestazioni leggermente superiori dell'elettrodo FO/C_Al_C in elettrolita $NaClO_4$ 1M EC:PC 1:1 v/v. La cella mantiene capacità superiori a 100 mAh/g per più di 100 cicli, e superiori ai 70 mAh/g al termine dei 600 cicli. Pur non essendo un valore molto elevato, è da notare che quest'ultimo materiale risulta avere, a parità di cicli, un decadimento delle prestazioni meno marcato rispetto agli altri precedentemente analizzati, forse in parte dovuto alla presenza del coating. Anche dai profili Q vs E è possibile notare che, dopo un certo numero di cicli iniziali in cui il decadimento è più accentuato, la cella sembra garantire un comportamento più stabile.

In virtù di ciò, una cella con elettrolita $NaClO_4$ 1M in EC:PC 1:1 v/v è stata testata riducendo la velocità galvanostatica ad una corrente di 25 mA g^{-1} (C/20 rispetto al C-rate 1C scelto pari a 500 mA g^{-1}).

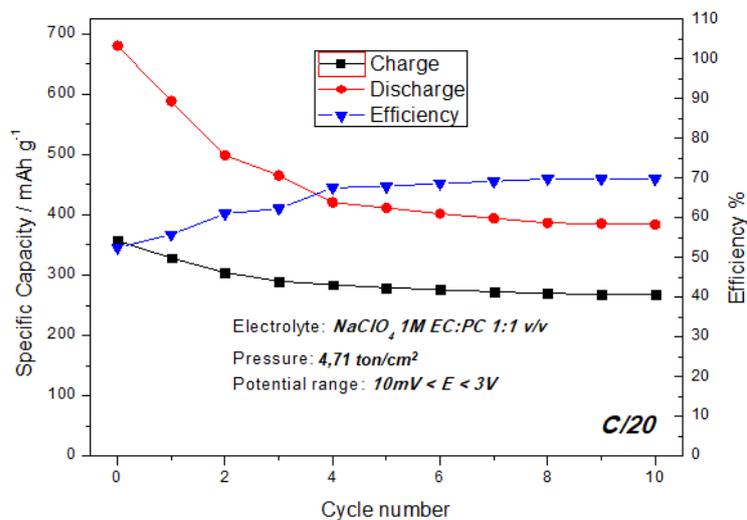


Figura 13. Capacità in carica/scarica dell elettrodo FO/C_Al in NaClO₄ 1M in EC:PC 1:1 v/v. I = 25 mA g⁻¹, 10 mV < E < 3V.

I dati preliminari riportati nel grafico in Figura 13 mostrano, alla corrente di carica/scarica $I = 25 \text{ mA g}^{-1}$, una capacità di scarica iniziale di 680 mAh g^{-1} , che sembra stabilizzarsi intorno ai 400 mAh g^{-1} dopo i primi cicli; tuttavia la differenza tra i processi di scarica e carica, in termini di capacità specifica, è molto elevata, e ciò risulta in un'efficienza del 70% dopo 10 cicli. Anche in questo caso, il comportamento riscontrato indica che: (i) la limitazione delle prestazioni ha anche origini di natura cinetica, pertanto a correnti più basse si recuperano capacità maggiori; (ii) la bassa efficienza ottenuta indica che, a basse correnti, processi lenti di origine chimica possono contribuire all'irreversibilità in carica/scarica.

3 Conclusioni

I risultati mostrano che i materiali studiati in semicelle Na-ione hanno presentato prestazioni elettrochimiche inferiori rispetto a quelle ottenute in semicelle Li-ione.

L'elettrodo che ha mostrato le migliori prestazioni elettrochimiche è stato quello a base di Fe_3O_4 carbon coated ciclato in elettrolita NaClO_4 1M EC:PC 1:1 v/v, che ha presentato le capacità reversibili iniziali più elevate (256 mAh g^{-1} in scarica e 218 mAh g^{-1} in carica a una corrente specifica di 500 mA g^{-1}) ed una maggiore stabilità ciclica rispetto agli altri elettrodi testati, nonostante è possibile notare una perdita di capacità all'aumentare del numero di cicli anche per questo elettrodo. Nelle stesse condizioni, tutti gli altri materiali hanno mostrato valori di capacità simili tra loro, non superiori ai 200 mAh g^{-1} durante i primi cicli, e un rapido decadimento delle prestazioni elettrochimiche.

I materiali MnO , MnFe_2O_4 ed $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ sono stati selezionati per un ulteriore test ad una velocità di C/20. In termini di capacità specifica, un generale aumento è stato osservato in tutti i materiali, ma con una perdita di efficienza coulombica dovuta all'insorgere di processi irreversibili di tipo chimico caratterizzati da cinetiche lente. Anche in queste condizioni, le performance migliori sono state ottenute per l'elettrodo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, con capacità che si stabilizzano intorno ai 400 mAh g^{-1} in scarica e 300 mAh g^{-1} in carica dopo i cicli iniziali, ma con una bassa efficienza coulombica.

Inoltre, dai profili Q vs E di tutti gli anodi testati è stato possibile osservare l'assenza totale di plateau definiti, probabilmente a causa della minore diffusività ionica del sodio rispetto al litio, che impedisce la formazione completa di fasi ben definite a determinati valori di potenziale.

In conclusione, i materiali testati necessitano di ulteriori studi volti a migliorarne le prestazioni elettrochimiche, sia in termini di capacità che di stabilità, in particolare per quanto riguarda gli elettrodi a base di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ che, attraverso ulteriori ottimizzazioni, potrebbero diventare promettenti anodi per batterie Na-ione.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] I. Hasa, R. Verrelli, J. Hassoun, *Electrochimica Acta*, 173 (2015) 613-618.
- [2] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Chemical Society Reviews*, 46 (2017) 3529-3614.
- [3] N. Yabuuchi, M. Yano, H. Yoshida, S. Kuze, S. Komaba, *Journal of Electrochemical Society*, 160 (2013) A3131-A3137.
- [4] M. Sawicki, L. L. Shaw, *RSC Advances*, 5 (2015) 53129-53154.
- [5] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 5884-5901
- [6] M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, S. Komaba, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 15007-15028.
- [7] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2682-2699.

5 Lista delle abbreviazioni

DEC	dietil carbonato
EC	etilen carbonato
MMA	metil metacrilato
PAA	acido poliacrilico
PC	propilen carbonato
PMMA	poli (metil metacrilato)
TFSI	bis(trifluorometansulfonil)immide

Allegato - Curriculum dell'Unità di Ricerca UNICAM

Personale

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

Francesco Nobili (Ricercatore Universitario)

Roberto Tossici (Ricercatore Universitario)

Marta Pasqualini (PhD Student)

Gilberto Carbonari (PhD Student)

Esperienze del Gruppo di Ricerca

Sintesi di materiali attivi per batterie Li-ione (LIBs) e Na-ione (NIBs), sintesi di catalizzatori a basso contenuto di Pt per celle a combustibile tipo PEM (PEMFCs). Tecniche di indagine spettroscopica e morfologica applicate a materiali per LIBs, NIBs, PEMFCs. Tecniche di caratterizzazione elettrochimica a corrente controllata (cicli galvanostatici) e potenziale controllato (voltammetria ciclica, spettroscopia elettrochimica di impedenza).

Partecipazione a Progetti PRIN ed EU-FP7.

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) Pasqualini M., Calcaterra S., Maroni F., Rezvani S. J., Di Cicco A., Alexander S., Rajantie H., Tossici R., Nobili F. (2017). *Electrochemical and spectroscopic characterization of an alumina-coated LiMn_2O_4 cathode with enhanced interfacial stability*. (2017) *Electrochimica Acta*, 258, pp. 175-181. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.115
- 2) Maroni, F., Carbonari, G., Croce, F., Tossici, R., Nobili, F., *Anatase- TiO_2 as low-cost and sustainable buffering filler for nanosize Silicon anodes in Lithium-ion batteries*. (2017) *ChemSusChem*, in press. DOI: 10.1002/cssc.201701431
- 3) Carbonari, G., Maroni, F., Pasqualini, M., Tossici, R., Nobili, F., *Preparation and Electrochemical Characterization of High-Stability MnO Anodes for Li-Ion Batteries*. (2017) *Electrochimica Acta*, 247, pp. 392-399. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.148
- 4) Renzi, M., Agostini, M., Navarra, M.A., Nobili, F., *An innovative membrane-electrode assembly for efficient and durable polymer electrolyte membrane fuel cell operations*. (2017) *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (26), pp. 16686-16694. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.168
- 5) Zarrabei²a, M., Muñoz-Márquez, M.-A., Nobili, F., Rojo, T., Casas-Cabana, M., *Influence of Using Metallic Na on the Interfacial and Transport Properties of Na-Ion Batteries*. (2017) *Batteries*, 3(2), pp. 16-28. DOI: 10.3390/batteries3020016
- 6) Maroni, F., Birrozzi, A., Carbonari, G., Croce, F., Tossici, R., Passerini, S., Nobili, F., *Graphene/ V_2O_5 Cryogel Composite As a High-Energy Cathode Material For Lithium-Ion Batteries*. (2017) *ChemElectroChem*, 4 (3), pp. 613-619. DOI: 10.1002/celec.201600798
- 7) Rezvani, S.J., Gunnella, R., Witkowska, A., Mueller, F., Pasqualini, M., Nobili, F., Passerini, S., Di Cicco, A., *Is the Solid Electrolyte Interphase an Extra-Charge Reservoir in Li-Ion Batteries?* (2017) *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (5), pp. 4570-4576. DOI: 10.1021/acsami.6b12408
- 8) Secchiaroli, M., Calcaterra, S., Tran, H.Y., Rezvani, S.J., Nobili, F., Marassi, R., Wohlfahrt-Mehrens, M., Dsoke, S., *Development of non-fluorinated cathodes based on $\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ with prolonged cycle life: A comparison among Na-alginate, Na-carboxymethyl cellulose and poly(acrylic acid) binders*. (2017) *Journal of the Electrochemical Society*, 164 (4), pp. A672-A683. DOI: 10.1149/2.0781704jes

- 9) Maroni, F., Gabrielli, S., Palmieri, A., Marcantoni, E., Croce, F., Nobili, F., *High cycling stability of anodes for lithium-ion batteries based on Fe₃O₄ nanoparticles and poly(acrylic acid) binder.* (2016) *Journal of Power Sources*, 332, pp. 79-87. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.106
- 10) Zarrabeitia, M., Nobili, F., Muñoz-Márquez, M.Á., Rojo, T., Casas-Cabanas, M., *Direct observation of electronic conductivity transitions and solid electrolyte interphase stability of Na₂Ti₃O₇ electrodes for Na-ion batteries.* (2016) *Journal of Power Sources*, 330, pp. 78-83. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.112
- 11) Renzi, M., D'Angelo, G., Marassi, R., Nobili, F., *Low platinum loading cathode modified with CsH₂PMo₁₀V₂O₄₀ for polymer electrolyte membrane fuel cells.* (2016) *Journal of Power Sources*, 327, pp. 11-20. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.024
- 12) Renzi, M., Mignini, P., Giuli, G., Marassi, R., Nobili, F., *Rotating disk electrode study of Pt/Cs₃HPMo₁₁VO₄₀ composite catalysts for performing and durable PEM fuel cells.* (2016) *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (26), pp. 11163-11173. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.194
- 13) Prosini, P.P., Carewska, M., Tarquini, G., Maroni, F., Birrozzi, A., Nobili, F., *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.* (2016) *Ionics*, 22 (4), pp. 515-528. DOI: 10.1007/s11581-015-1577-x
- 14) Rezvani, S.J., Ciambezi, M., Gunnella, R., Minicucci, M., Munioz, M.A., Nobili, F., Pasqualini, M., Passerini, S., Schreiner, C., Trapananti, A., Witkowska, A., Di Cicco, A., *Local Structure and Stability of SEI in Graphite and ZFO Electrodes Probed by As K-Edge Absorption Spectroscopy.* (2016) *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (8), pp. 4287-4295. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11798
- 15) Witkowska, A., Giuli, G., Renzi, M., Marzorati, S., Yiming, W., Nobili, F., Longhi, M., *Fe local structure in Pt-free nitrogen-modified carbon based electrocatalysts: XAFS study.* (2016) *Journal of Physics: Conference Series*, 712 (1), art. no. 012131. DOI: 10.1088/1742-6596/712/1/012131
- 16) Prosini, P.P., Carewska, M., Maroni, F., Tossici, R., Nobili, F., *A lithium-ion battery based on LiFePO₄ and silicon/reduced graphene oxide nanocomposite.* (2015) *Solid State Ionics*, 283, pp. 145-151. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.10.001
- 17) Moretti, A., Maroni, F., Osada, I., Nobili, F., Passerini, S., *V₂O₅ Aerogel as a Versatile Cathode Material for Lithium and Sodium Batteries.* (2015) *ChemElectroChem*, 2 (4), pp. 529-537. DOI: 10.1002/celec.201402394
- 18) Birrozzi, A., Maroni, F., Raccichini, R., Tossici, R., Marassi, R., Nobili, F., *Enhanced stability of SnSb/graphene anode through alternative binder and electrolyte additive for lithium ion batteries application.* (2015) *Journal of Power Sources*, 294, pp. 248-253. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.065
- 19) Secchiaroli, M., Nobili, F., Tossici, R., Giuli, G., Marassi, R., *Synthesis and electrochemical characterization of high rate capability Li₃V₂(PO₄)₃/C prepared by using poly(acrylic acid) and D-(+)-glucose as carbon sources.* (2015) *Journal of Power Sources*, 275, pp. 792-798. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.055
- 20) Elia, G.A., Nobili, F., Tossici, R., Marassi, R., Savoini, A., Panero, S., Hassoun, J., *Nanostructured tin-carbon/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ lithium-ion battery operating at low temperature.* (2015) *Journal of Power Sources*, 275, pp. 227-233. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.144
- 21) Yiming, W., Giuli, G., Moretti, A., Nobili, F., Fehr, K.T., Paris, E., Marassi, R., *Synthesis and characterization of Zn-doped LiFePO₄ cathode materials for Li-ion battery.* (2015) *Materials Chemistry and Physics*, 155, pp. 191-204. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.023
- 22) Di Cicco, A., Giglia, A., Gunnella, R., Koch, S.L., Mueller, F., Nobili, F., Pasqualini, M., Passerini, S., Tossici, R., Witkowska, A., *SEI Growth and Depth Profiling on ZFO Electrodes by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy.* (2015) *Advanced Energy Materials*, 5 (18), art. no. 1500642. DOI: 10.1002/aenm.201500642
- 23) Birrozzi, A., Copley, M., Von Zamory, J., Pasqualini, M., Calcaterra, S., Nobili, F., Di Cicco, A., Rajantie, H., Briceno, M., Bilbé, E., Cabo-Fernandez, L., Hardwick, L.J., Bresser, D., Passerini, S., *Scaling up "nano" Li₄Ti₅O₁₂ for high-power lithium-ion anodes using large scale flame spray*

- pyrolysis*. (2015) Journal of the Electrochemical Society, 162 (12), pp. A2331-A2338. DOI: 10.1149/2.0711512jes
- 24) Maroni, F., Raccichini, R., Birrozzi, A., Carbonari, G., Tossici, R., Croce, F., Marassi, R., Nobili, F., *Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications*. (2014) Journal of Power Sources, 269, pp. 873-882. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.064
- 25) Birrozzi, A., Raccichini, R., Nobili, F., Marinaro, M., Tossici, R., Marassi, R., *High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries*. (2014) Electrochimica Acta, 137, pp. 228-234. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.024
- 26) Moretti, A., Maroni, F., Nobili, F., Passerini, S., *V2O5 electrodes with extended cycling ability and improved rate performance using polyacrylic acid as binder*. (2014) Journal of Power Sources, 293, pp. 1068-1072. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.150
- 27) Moretti, A., Giuli, G., Nobili, F., Trapananti, A., Aquilanti, G., Tossici, R., Marassi, R., *Structural and electrochemical characterization of Vanadium-doped LiFePO₄ cathodes for lithium-ion batteries*. (2013) Journal of the Electrochemical Society, 160 (6), pp. A940-A949. DOI: 10.1149/2.133306jes
- 28) Marinaro, M., Nobili, F., Birrozzi, A., Eswara Moorthy, S.K., Kaiser, U., Tossici, R., Marassi, R., *Improved low-temperature electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂ composite anodes for Li-ion batteries*. (2013) Electrochimica Acta, 109, pp. 207-213. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.093
- 29) Nobili, F., Meschini, I., Mancini, M., Tossici, R., Marassi, R., Croce, F., *High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior*. (2013) Electrochimica Acta, 107, pp. 85-92. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.150
- 30) Meschini, I., Nobili, F., Mancini, M., Marassi, R., Tossici, R., Savoini, A., Focarete, M.L., Croce, F., *High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium batteries*. (2013) Journal of Power Sources, 226, pp. 241-248. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.004
- 31) Marinaro, M., Nobili, F., Tossici, R., Marassi, R., *Microwave-assisted synthesis of carbon (Super-P) supported copper nanoparticles as conductive agent for Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Lithium-ion batteries*. (2013) Electrochimica Acta, 89, pp. 555-560. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.076
- 32) Marinaro, M., Mancini, M., Nobili, F., Tossici, R., Damen, L., Marassi, R., *A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries*. (2013) Journal of Power Sources, 222, pp. 66-71. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.08.065
- 33) Mancini, M., Nobili, F., Tossici, R., Marassi, R., *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*. (2012) Electrochimica Acta, 85, pp. 566-571. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.115
- 34) Isopo, A., Nobili, F., Albertini, V.R., *Energy dispersive x-ray diffraction applied to laboratory investigation on proton exchange membrane water content in working fuel cells*. (2012) Fuel Cells, 12 (5), pp. 800-808. DOI: 10.1002/fuce.201100178
- 35) Tabassam, L., Giuli, G., Moretti, A., Nobili, F., Marassi, R., Minicucci, M., Gunnella, R., Olivi, L., Di Cicco, A., *Structural study of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions*. (2012) Journal of Power Sources, 213, pp. 287-295. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.036
- 36) Nobili, F., Mancini, M., Stallworth, P.E., Croce, F., Greenbaum, S.G., Marassi, R., *Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior*. (2012) Journal of Power Sources, 198, pp. 243-250. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.075
- 37) Nobili, F., Croce, F., Tossici, R., Meschini, I., Reale, P., Marassi, R., *Sol-gel synthesis and electrochemical characterization of Mg-/Zr-doped LiCoO₂ cathodes for Li-ion batteries*. (2012) Journal of Power Sources, 197, pp. 276-284. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.053