



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li

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



PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI ANODI COMPOSITI BASATI SU MATERIALI A CONVERSIONE PER CELLE AL LITIO

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

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: Materiali e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico

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: Francesco Nobili

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TECNICHE SPERIMENTALI UTILIZZATE.....	6
2.1.1 Sintesi	6
2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche	6
2.1.3 Preparazione degli elettrodi e assemblaggio celle	6
2.2 ANODI A BASE DI MNO COMMERCIALE	7
2.2.1 Caratterizzazione strutturale	7
2.2.2 Preparazione degli elettrodi.....	7
2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica.....	7
2.3 ANODI A BASE DI Fe_3O_4	9
2.3.1 Sintesi	9
2.3.2 Caratterizzazione strutturale e morfologica	9
2.3.3 Preparazione degli elettrodi.....	10
2.3.4 Caratterizzazione elettrochimica.....	10
2.4 ANODI A BASE DI $MnFe_2O_4$	12
2.4.1 Sintesi	12
2.4.2 Caratterizzazione strutturale e morfologica	12
2.4.3 Preparazione degli elettrodi.....	14
2.4.4 Caratterizzazione elettrochimica.....	14
2.5 ANODI A BASE DI NANOSFERE CAVE DI Fe_3O_4	16
2.5.1 Sintesi	16
2.5.2 Caratterizzazione strutturale, morfologica e termogravimetrica.....	16
2.5.3 Preparazione degli elettrodi.....	19
2.5.4 Caratterizzazione elettrochimica.....	19
2.6 ANODI A BASE DI Fe_3O_4/C	21
2.6.1 Sintesi	21
2.6.2 Caratterizzazione strutturale, morfologica e termogravimetrica.....	21
2.6.3 Preparazione degli elettrodi.....	23
2.6.4 Caratterizzazione elettrochimica.....	23
3 CONCLUSIONI	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26
5 LISTA DELLE ABBREVIAZIONI	26
ALLEGATO - CURRICULUM DELL'UNITÀ DI RICERCA UNICAM.....	27
PERSONALE	27
ESPERIENZE DEL GRUPPO DI RICERCA	27
STRUMENTAZIONI DI LABORATORIO	27
PUBBLICAZIONI ULTIMI CINQUE ANNI	27

Sommario

Sono illustrate le attività di sintesi, caratterizzazione e test elettrochimici di anodi nanocompositi per batterie Li-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 "Preparazione e caratterizzazione delle proprietà di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Li" illustra i risultati relativi ai test in semicelle Li-ione (vs. Li metallico), mentre il rapporto tecnico "Caratterizzazione di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Na" riporta i risultati relativi alle caratterizzazioni in celle Na-ione (vs. Na metallico).

È quindi illustrata la caratterizzazione mediante cicli galvanostatici volti ad esaminare la capacità specifica e la ritenzione di capacità a lungo termine a regime 1C.

Le migliori performance in carica/scarica sono fornite dall'elettrodo a base di nanosfere cave di Fe_3O_4 , in grado di restituire valori di capacità tra i 500 e i 600 mAh g^{-1} per oltre 150 cicli. Questo comportamento è dovuto alla particolare morfologia, ed offre un buon punto di partenza per ottimizzazioni future, volte a stabilizzarne ulteriormente il comportamento per un numero maggiore di cicli e a correnti più elevate.

1 Introduzione

Il presente rapporto tecnico descrive le attività svolte dall'Unità Operativa Università di Camerino (UNICAM) inerenti la preparazione e caratterizzazione di anodi nano-compositi a base di ossidi metallici. Tali materiali sono in grado di accumulare e rilasciare Li mediante il processo reversibile di conversione, in seguito al quale si ottiene una miscela di metallo nanometrico disperso in ossido di Li secondo la reazione [1]:



Tali materiali soffrono tipicamente di due problemi che ne limitano l'utilizzo pratico: (1) un'instabilità morfologica dovuta a variazioni di volume durante i processi di carica/scarica dell'ordine del 300%; (2) una elevata isteresi di potenziale che ne limita l'efficienza energetica.

Al fine di limitare tali problematiche, sono stati sperimentati diversi approcci, quali l'ottimizzazione della morfologia delle particelle di materiale attivo, l'utilizzo di ossidi misti a base di Fe e Mn, l'utilizzo di matrici carboniose [2-4].

Il presente rapporto tecnico descrive quindi le varie metodologie di sintesi adottate e illustra i principali risultati ottenuti in semicelle Li-ione (mentre il rapporto tecnico Caratterizzazione di anodi compositi basati su materiali a conversione per celle al Na illustra i principali risultati ottenuti in semicelle Na-ione).

Per ognuno dei materiali sintetizzati - Fe_3O_4 , $MnFe_2O_4$, nanosfere cave di Fe_3O_4 , Fe_3O_4/C , le attività svolte sono quindi presentate come segue:

- (1) sintesi di materiali nanocompositi a base di ossidi metallici;
- (2) caratterizzazione chimico-fisica dei materiali;
- (3) preparazione degli elettrodi;
- (4) caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi in celle Li-ione.

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 Tecniche sperimentali utilizzate

2.1.1 Sintesi

Date le problematiche che affliggono i materiali anodici a conversione, sono state preparate polveri del materiale attivo composte da particelle di dimensioni nanometriche, in modo tale da ovviare, almeno in parte, alla consistente espansione volumica causata dai processi di carica/scarica. Per tutte le polveri sintetizzate (ad esclusione ovviamente della polvere commerciale di MnO), è stato dunque adottato il metodo di sintesi tramite co-precipitazione [5], con alcune variazioni a seconda del materiale; tale metodo, semplice ed economico, è particolarmente usato per la preparazione di nanoparticelle magnetiche, specialmente per quanto concerne gli ossidi di ferro del tipo MFe_2O_4 ($M = Fe, Mn, Co, Ni, Zn...$). Il processo consiste nella precipitazione simultanea di M^{2+} e Fe^{3+} provenienti da sali inorganici, generalmente in rapporto 1:2 rispettivamente, attraverso una soluzione precipitante basica in ambiente acquoso; la forma e le dimensioni delle particelle dipendono dall'ottimizzazione dei parametri di reazione, primariamente il tipo di sali usati (cloruri, solfati, nitrati, perclorati, ecc.), il rapporto tra gli ioni, la temperatura di reazione, il valore di pH, e la forza ionica del mezzo in cui avviene la reazione. Una volta ottenuto il precipitato desiderato, la polvere va purificata dall'eccesso di surfattante basico attraverso lavaggi ripetuti fino a pH neutro, generalmente prima con acqua ultrapura e poi con solventi organici quali etanolo, acetone o esano, ed infine essiccata. Tale tecnica presenta alcuni svantaggi rispetto ad altri metodi di sintesi (decomposizione termica, sol-gel, ecc.), ad esempio una più bassa cristallinità ed una minor monodispersione, tuttavia risulta essere di più semplice applicazione ed avere una resa dei prodotti quantitativamente maggiore.

Tutte le sintesi sono state condotte sotto atmosfera inerte (N_2) usando cloruri in rapporto 1:2 come sali inorganici precursori e una soluzione basica di NH_4OH come agente precipitante.

2.1.2 Caratterizzazioni strutturali e morfologiche

Le strutture cristalline dei materiali sono state caratterizzate mediante diffrazione di raggi X (XRD), utilizzando un diffrattometro Philips equipaggiato con una sorgente Cu-K α ($\lambda=1.504 \text{ \AA}$) e geometria Bragg-Brentano nel range $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Le morfologie dei materiali utilizzati sono state caratterizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Zeiss Sigma 300 - Field Emission SEM con colonna Gemini, equipaggiato con detector EDX Bruker QUANTAX.

2.1.3 Preparazione degli elettrodi e assemblaggio celle

Tutti gli elettrodi per celle Li-ione sono stati realizzati disperdendo in etanolo il materiale attivo, un binder acido poliaccrilico ad elevato peso molecolare (PAA, Sigma-Aldrich, m.w.= 450000), carbone conduttore (SuperC65) ed eventualmente tensioattivi (Triton X[®]) per migliorare la dispersione delle varie componenti. Si è stratificato su foglio di Cu metallico tramite Doctor Blade ad uno spessore di 150 μ m, 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 Li metallico (diametro 9 mm) come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento, dischi di fibra di vetro Whatmann GF-A come separatore. Si è utilizzato come elettrolita una soluzione di $LiPF_6$ 1M in EC:DMC 1:1 (Solvionic). 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 Li^+/Li .

2.2 Anodi a base di MnO commerciale

Studi preliminari sono stati effettuati utilizzando MnO commerciale come materiale attivo (fornitore Sigma-Aldrich).

2.2.1 Caratterizzazione strutturale

In Figura 1 è mostrato un diffrattogramma del materiale MnO commerciale confrontato con diffrattogramma di riferimento. Il diffrattogramma mostra i picchi della struttura cristallina cubica caratteristica.

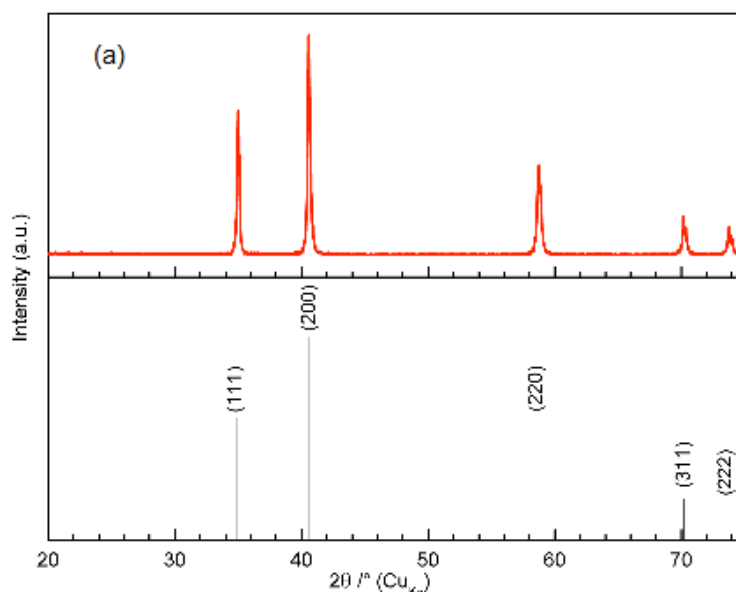


Figura 1. Diffrattogramma del campione di MnO commerciale.

2.2.2 Preparazione degli elettrodi

Per il materiale MnO sono stati preparati inizialmente due slurries a diversa composizione percentuale, da cui sono stati ricavati due strati su collettore di Cu (spessore dello slurry = 100 μm), denominati rispettivamente MnO_1_Cu e MnO_3_Cu. Nello strato MnO_3 è stato aggiunto il tensioattivo Triton al fine di migliorare la dispersione dei vari componenti nello slurry.

Tabella 1. Composizione degli slurries MnO_1_Cu e MnO_3_Cu.

MnO_1_Cu		MnO_3_Cu	
MnO	70%	MnO	69.1%
SuperC65	20%	SuperC65	19.6%
PAA	10%	PAA	10.3%
		Triton	1%

2.2.3 Caratterizzazione elettrochimica

In Figura 2 sono illustrati i risultati ottenuti con i due elettrodi preparati a partire dal materiale commerciale. Entrambi gli elettrodi hanno un loading di materiale attivo dell'ordine di 1~1.5 mg cm^{-2} , mentre per entrambi dopo stratificazione è stata applicata una pressione di 4.7 ton cm^{-2} . Per entrambi gli elettrodi si osserva durante i primi 25 cicli una diminuzione della capacità con il numero dei cicli, indice di probabili riarrangiamenti a carico della morfologia che portano ad una diminuzione dell'utilizzo del materiale attivo. In seguito la capacità riprende a crescere, indice che una volta completato il riarrangiamento, la bagnabilità del materiale attivo da parte dell'elettrolita, e quindi il suo utilizzo, aumenta con il numero dei cicli. Confrontando i comportamenti delle due celle, è evidente che lo strato preparato con l'agente disperdente, a parità di condizioni, presenta capacità maggiori e soggette ad una minore

variabilità; ciò fa supporre che l'utilizzo del Triton possa favorire la formazione di una morfologia più efficiente e stabile, con una capacità specifica di 589 mAh g⁻¹ dopo 250 cicli ad un C-rate di 1C (747 μA) ed un valore di picco di 602 mAh g⁻¹. Dai profili E vs. Q dell'elettrodo (Figura 3) è possibile notare l'isteresi di potenziale tra i processi di scarica e carica (più accentuata del primo ciclo), nonché il contributo della formazione del SEI alla capacità in scarica presente ai cicli iniziali, che supera la capacità teorica del materiale (756 mAh g⁻¹). Inoltre, nel processo di scarica è sempre possibile osservare un plateau (intorno a 0.1V al primo ciclo, indice di processi irreversibili, intorno a 0.5V nei cicli successivi), che evidenzia una transizione di fase ben definita, seguito da un tratto obliquo indice di processi a carico di materiale amorfo, mentre nel processo di carica il tratto obliquo è più accentuato.

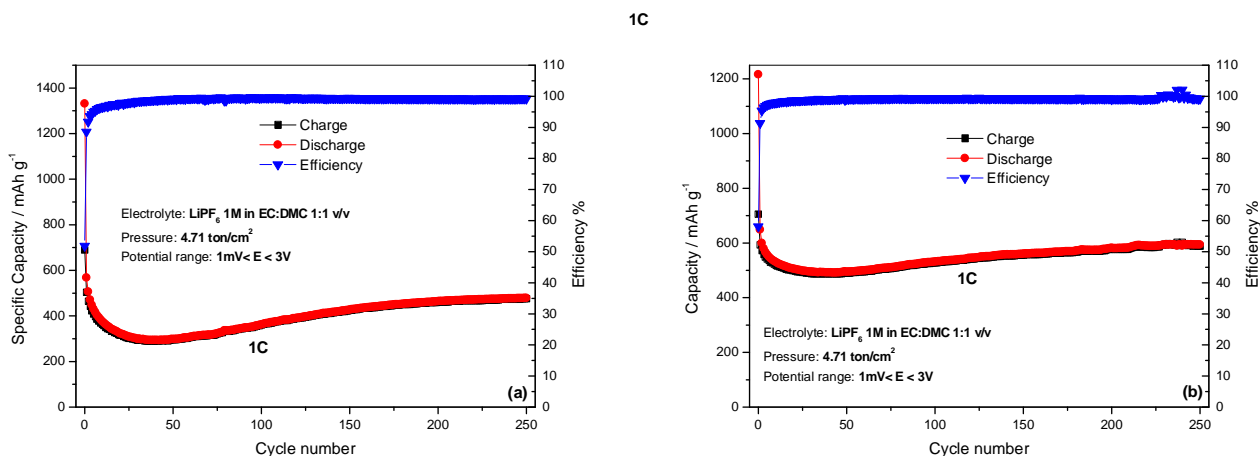


Figura 2. Prestazioni in carica/scarica degli elettrodi MnO₁Cu (a) e MnO₃Cu (b).

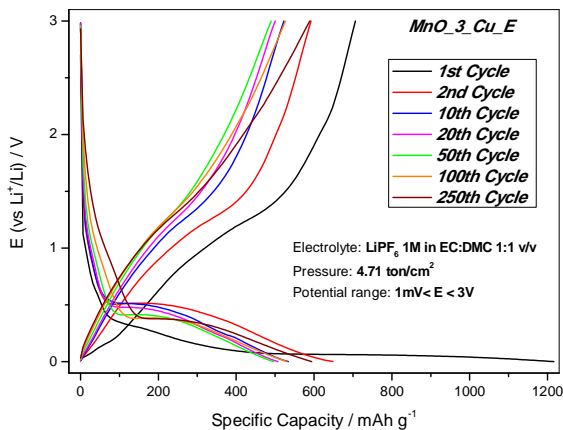


Figura 3. Profili E vs. Q dell'elettrodo MnO₃Cu.

2.3 Anodi a base di Fe_3O_4

2.3.1 Sintesi

Per gli elettrodi di Fe_3O_4 sono state preparate due diverse sintesi tramite co-precipitazione, in cui sono stati variati alcuni parametri di reazione. Per la sintesi A sono stati usati come precursori dei cloruri di Fe^{3+} e Fe^{2+} , rispettivamente 0,01 mol di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 0,005 mol di $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (rapporto molare 2:1), ciascuno disciolto in 20 ml di acqua distillata; i precursori sono stati versati in un pallone da 250 mL sotto agitazione magnetica, e successivamente sono stati aggiunti 10 ml di NH_4OH 30-33% come surfattante basico, portati ad un volume di 100 ml in acqua distillata (soluzione 1.5 M), riscaldando per 30 min. Sono poi stati aggiunti ulteriori 30 ml di NH_4OH 30-33% non diluiti, lasciando a riflusso in atmosfera di N_2 per 18h a $80^\circ C$. Le particelle in sospensione ottenute sono poi state lavate prima con acqua distillata, poi con acetone ed infine con etanolo, per eliminare il surfattante basico (pH neutro), e in ultimo sono state asciugate dalla soluzione di lavaggio residua tramite rotavapor a $50^\circ C$. La sintesi B è stata eseguita in modo analogo, aggiungendo però subito i 30 ml di soluzione basica non diluita, e mantenendo un tempo di riflusso di solo 8h. Di seguito sono riportati gli step principali della sintesi (Figura 4).

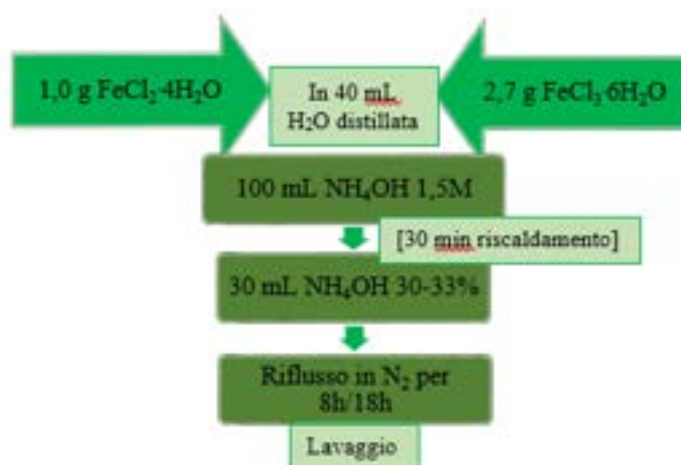


Figura 4. Schema della sintesi tramite co-precipitazione di Fe_3O_4 .

2.3.2 Caratterizzazione strutturale e morfologica

Poiché Fe_3O_4 tende a convertirsi nello stato più ossidato dell' Fe_2O_3 , le strutture delle polveri sintetizzate sono state caratterizzate strutturalmente tramite XRD (Figura 5), per verificare la presenza di eventuali impurezze. Successivamente, per confermare che le dimensioni delle particelle fossero realmente nanometriche, è stata eseguita una caratterizzazione morfologica tramite SEM (Figura 6).

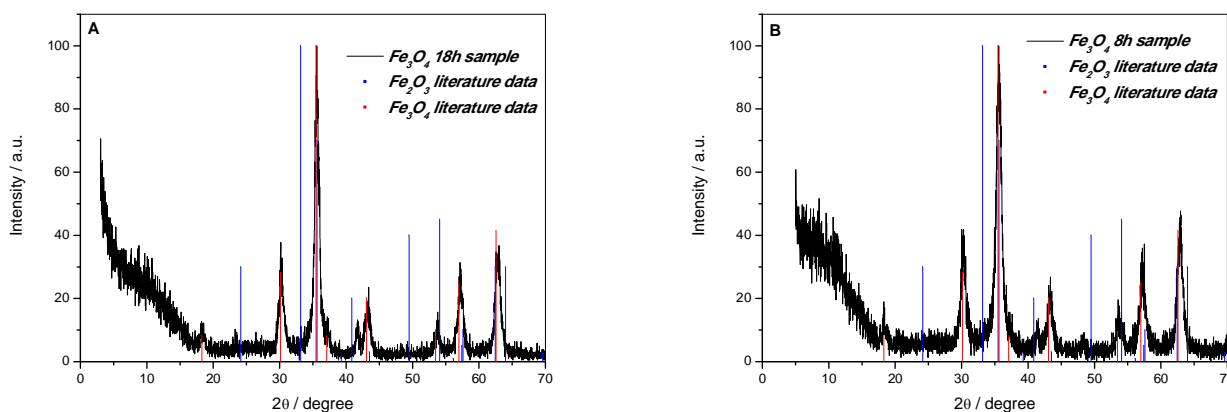


Figura 5. Caratterizzazione XRD delle polveri di Fe_3O_4 preparate mediante sintesi A e B.

Dai diffrattogrammi di entrambe le polveri sintetizzate è possibile notare che la quasi totalità risulta essere effettivamente Fe_3O_4 , mentre non sembra essere presente Fe_2O_3 , indice che il composto non ha subito ossidazione durante l'essiccazione al rotavapor. Tuttavia sono presenti, in entrambe le sintesi, alcuni picchi non identificati che non appartengono alle specie confrontate, le cui quantità risultano essere però minime, come indica la loro intensità. L'allargamento dei picchi è stato ascrivito alle dimensioni effettivamente nanometriche delle particelle che formano le varie fasi cristalline, ipotesi successivamente verificata tramite micrografie SEM (Figura 6).

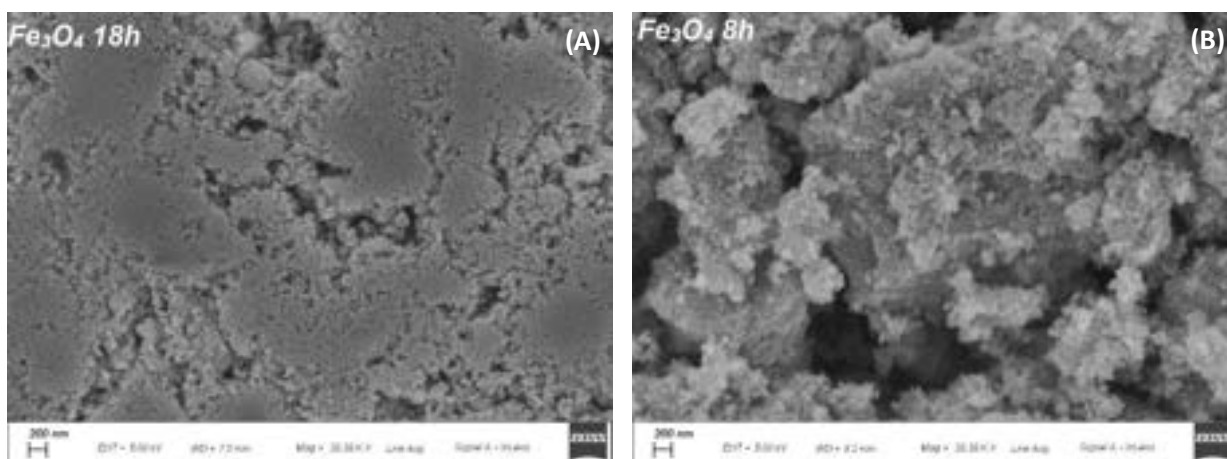


Figura 6. Micrografie SEM delle polveri di Fe_3O_4 preparate con riflusso 18 h (A) e 8 h (B).

Dalle immagini ottenute tramite SEM a 39000 ingrandimenti, è possibile notare che entrambi i metodi di sintesi producono particelle di dimensioni nanometriche, confermando dunque l'ipotesi dedotta dai diffrattogrammi, le quali presentano tuttavia differenze in termini di omogeneità: il campione proveniente dalla sintesi eseguita mantenendo il riflusso per 18h (A) risulta avere un'omogeneità molto maggiore, mentre in quello mantenuto per 8h (B) le particelle sembrano essersi aggregate maggiormente tra loro.

2.3.3 Preparazione degli elettrodi

Sono stati preparati due slurries, uno per ogni sintesi A e B, alla stessa composizione percentuale, da cui sono stati ricavati due strati su collettore di Cu (spessore dello slurry = 100 μm), denominati rispettivamente FO_1_18h_Cu (polvere A) e FO_2_8h_Cu (polvere B). Le due formulazioni sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2. Composizione degli slurries FO_1_18h_Cu e FO_2_8h_Cu.

FO_1_18h_Cu		FO_2_8h_Cu	
Fe₃O₄ - A	70%	Fe₃O₄ - B	70%
SuperC65	20%	SuperC65	20%
PAA	10%	PAA	10%

2.3.4 Caratterizzazione elettrochimica

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate comparando gli strati ottenuti dalle due sintesi, allo scopo di individuare quale potesse produrre prestazioni superiori. Inizialmente è stato caratterizzato, tramite protocollo GCPL, un elettrodo per ciascuno strato, entrambi pressati a 4,71 ton/cm², alle stesse condizioni; nello specifico, sono stati testati gli elettrodi FO_1_18h_Cu_C e FO_2_8h_Cu_F ad una C rate di 1C, entrambi ad un intervallo di potenziale di 1mV < E < 3V. La corrente applicata per i cicli galvanostatici è stata calcolata sulla base del peso dell'elettrodo e della capacità teorica del materiale (924 mAh g⁻¹, 1C = 924 mA g⁻¹).

Dalle analisi dei valori di capacità in carica/scarica (Figura 7) e dei corrispondenti profili galvanostatici E vs. Q (Figura 8) risultano evidenti differenze prestazionali tra i due elettrodi. Per l'elettrodo contenente l'ossido

A (sintesi con 18h di riflusso) si osservano capacità reversibili iniziali molto elevate tra i 1300 e i 1100 mAh g⁻¹ per i primi 25 cicli, successivamente c'è un rapido decadimento di prestazioni tra il 25° e il 60° ciclo circa, fino ad un valore intorno ai 400 mAh g⁻¹. In seguito, il decadimento di prestazioni è meno accentuato, con capacità dell'ordine dei 300 mAh g⁻¹ fino al 150° ciclo (la capacità finale è 276 mAh g⁻¹). Al contrario, l'elettrodo contenente l'ossido B (sintesi con 8h di riflusso) mostra capacità reversibili iniziali minori, dell'ordine dei 900 mAh g⁻¹, che decadono in maniera meno brusca, per stabilizzarsi intorno ai 400 mAh g⁻¹ dopo 75 cicli. Questi risultati suggeriscono che l'ossido B, seppur con un maggior grado di aggregazione (cfr. SEM in Figura 6), sia in grado di fornire prestazioni più stabili. Soprattutto, l'irreversibilità totale risulta minore e la capacity retention maggiore, risultato promettente nell'ottica dello sviluppo di una full cell.

1C

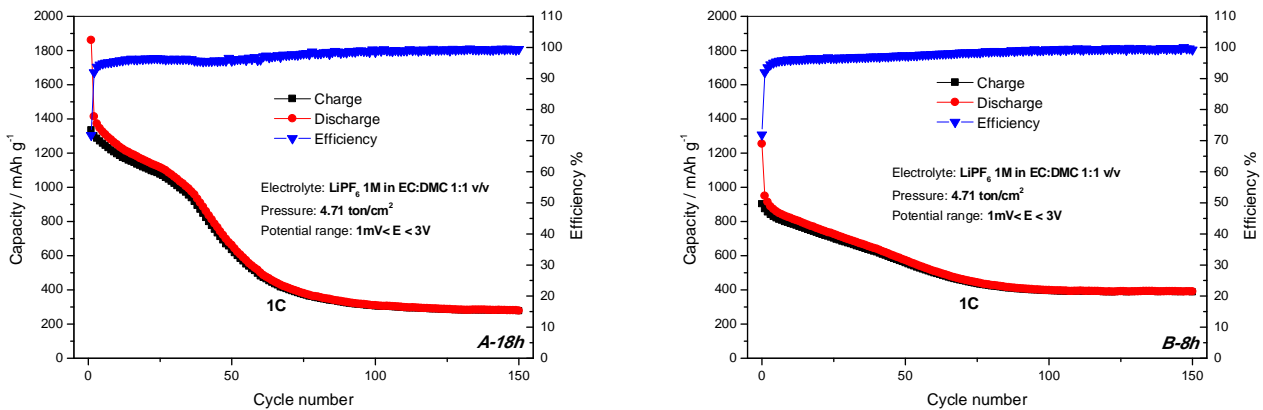


Figura 7. Prestazioni in carica/scarica degli elettrodi FO_1_18h_Cu_C (A) e FO_2_8h_Cu_F (B).

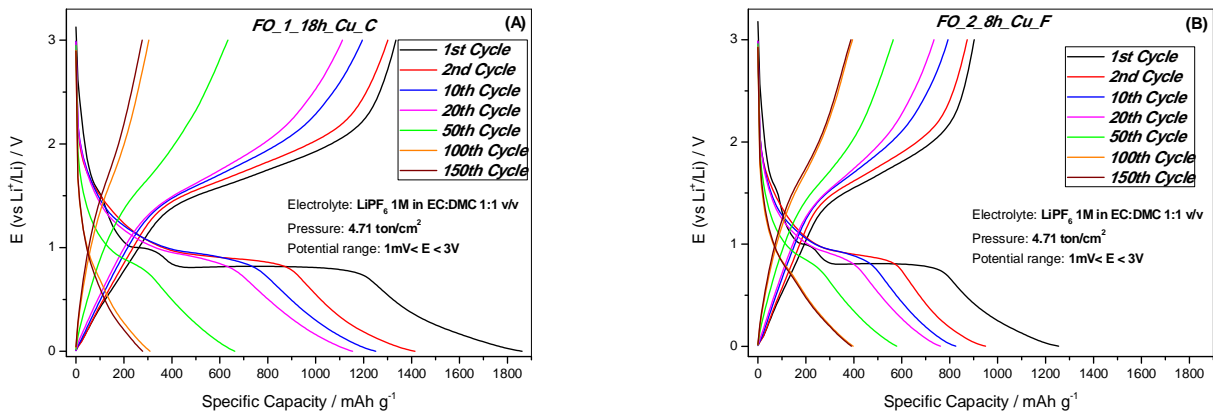


Figura 8. Profili E vs. Q degli elettrodi FO_1_18h_Cu_C (A) e FO_2_8h_Cu_F (B).

Le prestazioni non sono però pienamente soddisfacenti per nessuno dei due elettrodi, sia in termini di capacità assoluta che di vita ciclica e capacity retention, pertanto si rendono necessari dei processi di ottimizzazione, relativi sia alla composizione del materiale elettrodico (ossidi misti, sezione 2.4), sia alla morfologia (nanocompositi Fe₃O₄/C, sezioni 2.5 e 2.6).

2.4 Anodi a base di $MnFe_2O_4$

2.4.1 Sintesi

Il materiale $MnFe_2O_4$ è stato sintetizzato tramite co-precipitazione, al fine di produrre particelle nanosferiche. La sintesi è stata effettuata usando dei cloruri di Fe^{3+} e Mn^{2+} come precursori, rispettivamente 0,01 mol di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 0,005 mol di $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (rapporto molare di 2:1), ciascuno disciolto in 20 mL di acqua distillata; i precursori sono stati versati in un pallone da 250 mL sotto agitazione magnetica, e successivamente sono stati aggiunti 10 mL di NH_4OH 30-33% come agente precipitante basico, portati ad un volume di 100 mL in acqua distillata (soluzione 1,5 M). Ulteriori 30 mL di NH_4OH 30-33% non diluiti sono poi stati subito aggiunti, lasciando a riflusso in atmosfera di N_2 per 18h ad $80^\circ C$. Le particelle in sospensione sono state lavate prima con acqua distillata, poi con etanolo ed infine con acetone, fino a completa eliminazione del surfattante basico (pH neutro), e successivamente sono state asciugate tramite rotavapor a $50^\circ C$, per eliminare i residui delle soluzioni di lavaggio. Due diversi trattamenti termici di annealing sono stati effettuati sulla polvere ottenuta, che è stata suddivisa in due parti uguali. Il trattamento di annealing è stato usato per cercare di ottenere una singola fase nanocristallina a spinello, promuovendo una redistribuzione degli ioni metallici tra i siti tetraedrici ed ottaedrici e limitando la formazione di fasi amorfe, in modo da poter implementare le caratteristiche elettrochimiche del materiale durante i cicli galvanostatici. Entrambi gli annealing sono stati effettuati tramite forno tubolare in atmosfera inerte di argon, rispettivamente a $600^\circ C$ per 6h con una rampa di $2^\circ C/min$ ed a $900^\circ C$ per 6h con una rampa di $5^\circ C/min$. Di seguito sono riportati gli step principali della sintesi (Figura 9).

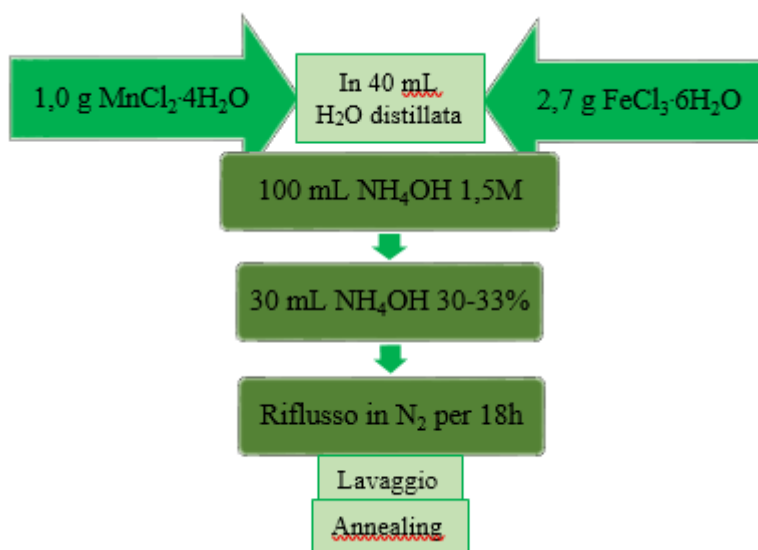


Figura 9. Schema della sintesi tramite co-precipitazione di $MnFe_2O_4$.

2.4.2 Caratterizzazione strutturale e morfologica

Le polveri sintetizzate sono state preliminarmente sottoposte a caratterizzazione strutturale tramite XRD (Figura 10) per verificarne la purezza e l'assenza di fasi amorfe. Inoltre, per valutare le dimensioni delle polveri e la loro omogeneità, è stata eseguita una caratterizzazione morfologica tramite SEM (Figura 11).

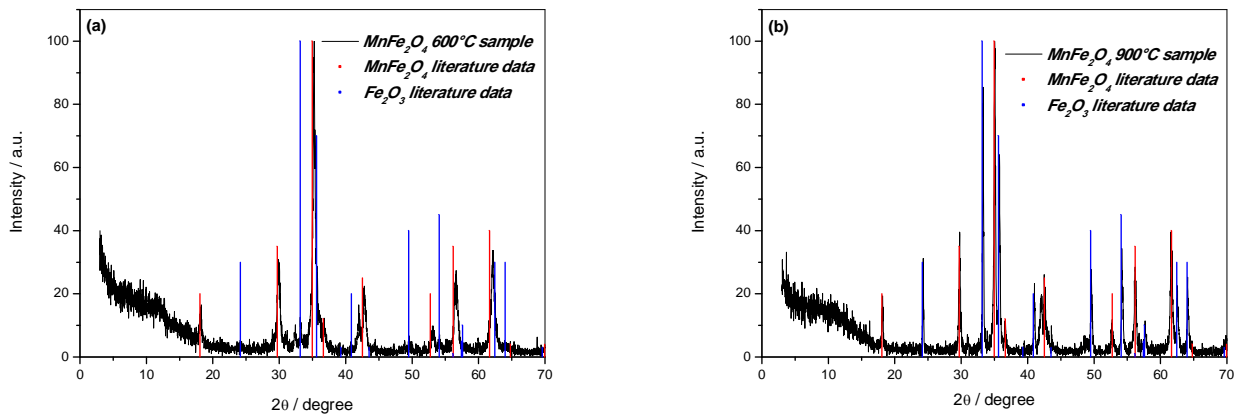


Figura 10. Caratterizzazione XRD delle polveri di $MnFe_2O_4$ dopo trattamento termico (a) a $T=600^\circ C$ e (b) a $T=900^\circ C$

Entrambi gli spettri XRD non mostrano fasi amorphe. Tuttavia, è possibile osservare la presenza di diversi picchi non appartenenti al $MnFe_2O_4$ (rosso) in particolar modo nella polvere che ha subito annealing a $900^\circ C$, dove appare evidente la presenza di un numero maggiore di picchi estranei e a intensità più elevate. I picchi non appartenenti al composto desiderato sono stati attribuiti alla formazione di Fe_2O_3 (blu), quasi assente nella prima polvere analizzata ma presente in quantità decisamente non trascurabili nella seconda, come suggeriscono le intensità dei picchi. I risultati fanno presumere che il materiale di partenza si sia decomposto in Fe_2O_3 ed un ossido di manganese, in particolar modo alla più elevata temperatura di annealing. In entrambi i campioni, gli allargamenti dei picchi indicano la presenza di particelle a livello nanometrico nel reticolo cristallino, ipotesi successivamente verificata tramite micrografie SEM (Figura11).

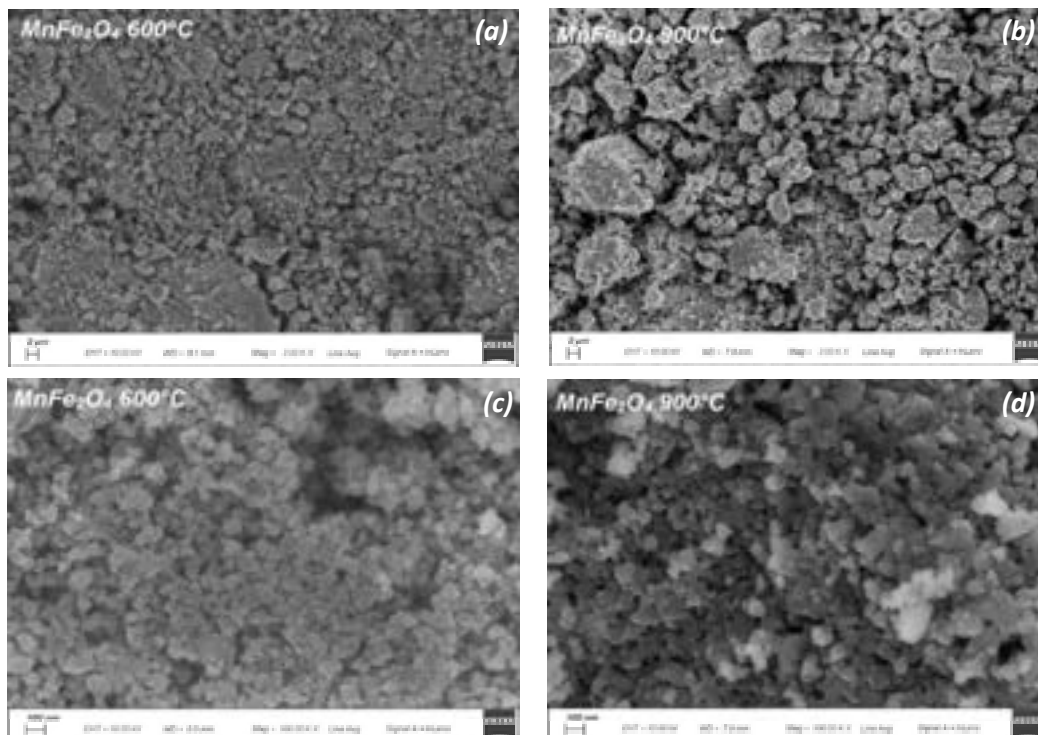


Figura 11. Micrografie SEM delle polveri di $MnFe_2O_4$ dopo trattamento termico (a-c) a $T=600^\circ C$ e (b-d) a $T=900^\circ C$ a differenti ingrandimenti.

Dalle immagini ottenute a 3000 ingrandimenti (Figura 11 a-b), è possibile notare che entrambi i campioni hanno particelle di dimensioni nanometriche, ma la polvere sottoposta ad annealing a 600°C è più omogenea di quella sottoposta a trattamento termico a 900°C, che presenta alcune zone di agglomerazione. Dalle immagini ottenute a 100000 ingrandimenti (Figura 11 c-d) è possibile osservare che entrambi i campioni presentano particelle di forma piuttosto sferica, ma si hanno differenze nelle dimensioni delle stesse; infatti è possibile notare come la grandezza delle particelle dopo trattamento termico a 900°C sia maggiore, indice che l'aumento nella temperatura possa aver comportato variazioni nella morfologia del campione.

2.4.3 Preparazione degli elettrodi

Per il materiale $MnFe_2O_4$ sono stati preparati due diversi slurries, in virtù delle differenti temperature di annealing, da cui sono stati ricavati due strati su collettore di Cu metallico (spessore dello slurry = 100 m), denominati rispettivamente MFO_1_600_Cu (annealing a T=600°C) e MFO_2_900_Cu (annealing a T=900°C). Le due formulazioni sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Composizione degli slurries MFO_1_600_Cu e MFO_2_900_Cu

MFO_1_600_Cu		MFO_2_900_Cu	
MnFe₂O₄ - 600	70%	MnFe₂O₄ - 900	70%
SuperC65	20%	SuperC65	20%
PAA	10%	PAA	10%

2.4.4 Caratterizzazione elettrochimica

Le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate comparando gli strati ottenuti tramite le due diverse condizioni di annealing, allo scopo di individuare il migliore in termini di prestazioni. Gli elettrodi, pressati a 4,71 ton/cm², sono stati caratterizzati tramite protocollo GCPL nelle stesse condizioni. In particolare, sono stati testati gli elettrodi MFO_1_600_Cu_C e MFO_2_900_Cu_F ad una C-rate di 1C, entrambi in un intervallo di potenziale di 2mV < E < 3V. La corrente applicata per i cicli galvanostatici è stata calcolata sulla base del peso dell'elettrodo e della capacità teorica del materiale (928 mAh g⁻¹, 1C = 928 mA g⁻¹).

I risultati in Figura 12 mostrano le migliori prestazioni del trattamento termico a temperature inferiori. In particolare, si nota una grande instabilità per quanto riguarda l'elettrodo MFO_2_900_Cu_F, che ha portato non solo ad una capacità specifica iniziale molto inferiore rispetto all'elettrodo MFO_1_600_Cu_C ma anche ad una rottura della cella dopo soli 137 cicli. Per quanto riguarda l'elettrodo MFO_1_600_Cu_C, pur avendo effettuato tutti gli 800 cicli senza segni di rottura e mostrato capacità di carica e scarica iniziali molto alte (rispettivamente 1133 mAh g⁻¹ e 1530 mAh g⁻¹), ha rivelato un rapido decadimento delle prestazioni con l'aumentare dei cicli, con una capacità specifica di soli 129 mAh g⁻¹ all'ultimo ciclo. Dai profili E vs. Q di quest'ultimo (Figure 13) è inoltre possibile notare sia i due plateau del primo processo di scarica presenti anche nel materiale precedente, che scompaiono a partire dal ciclo successivo, sia la tipica capacità extra del primo ciclo.

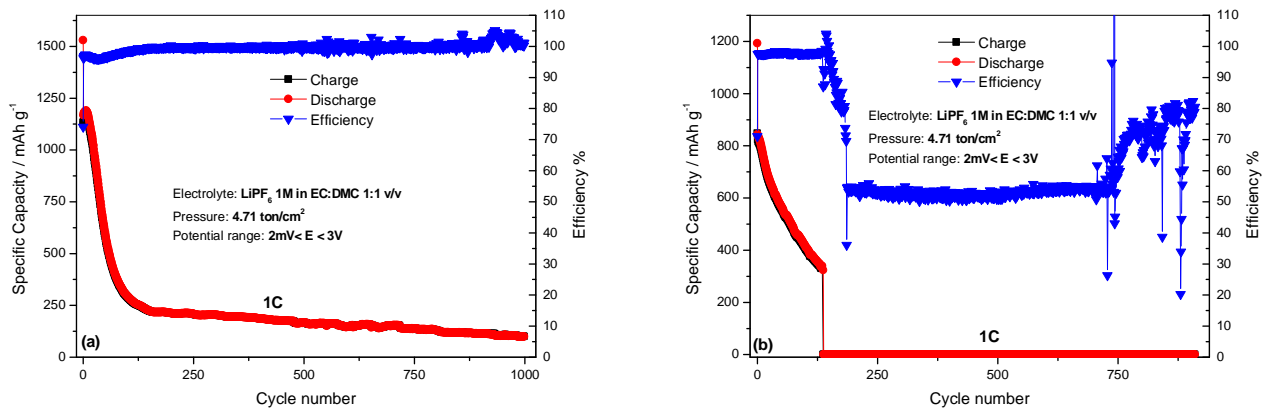


Figura 12. Prestazioni in carica/scarica degli elettrodi (a) MFO_1_600_Cu_C e (b) MFO_2_900_Cu_F.

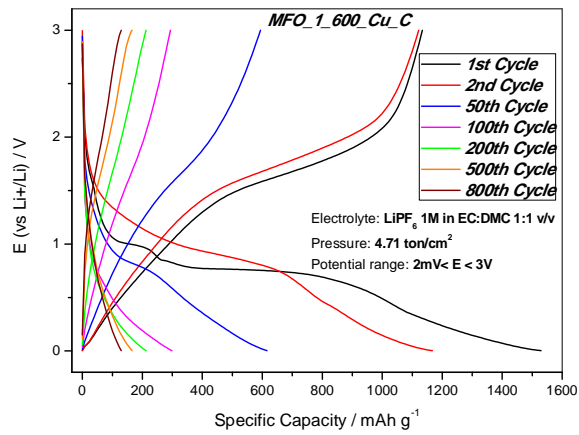


Figura 13. Profili E vs. Q dell elettrodo MFO_1_600_Cu_C.

2.5 Anodi a base di nanosfere cave di Fe_3O_4

2.5.1 Sintesi

Al fine di ottenere morfologie più stabili, sono state sintetizzate nanosfere cave di Fe_3O_4 . Inizialmente sono state sintetizzate delle nanosfere di PMMA tramite polimerizzazione radicalica, che sono successivamente state usate come template per le particelle di materiale attivo. Questa prima sintesi è stata effettuata aggiungendo in un pallone 16 mL di acqua distillata, 3 mL del monomero metilmetacrilato (MMA) e 50 mg di 2,2-azobis(metilpropionammide)2HCl come iniziatore radicalico, mantenendo un riflusso ad una temperatura di 70°C e sotto vigorosa agitazione magnetica fino a completa polimerizzazione (colorazione lattiginosa). Le nanosfere di PMMA ottenute in sospensione sono state centrifugate, è stata prelevata l'acqua residua in eccesso, e sono state lasciate asciugare in un cristallizzatore a temperatura ambiente; l'iridescenza mostrata da queste è una caratteristica che indica le dimensioni nanometriche delle particelle del polimero.

La sintesi per co-precipitazione del materiale attivo (Fe_3O_4) è avvenuta analogamente alle precedenti, aggiungendo come precursori dei cloruri di Fe^{3+} e Fe^{2+} , rispettivamente 0,01 mol di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 0,005 mol di $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (rapporto molare 2:1), ciascuno disciolto in 20 mL di acqua distillata; i precursori sono stati versati in un pallone da 250 mL sotto agitazione magnetica, e successivamente sono state aggiunte prima le nanosfere di PMMA sintetizzate in precedenza e poi la soluzione ammoniacale basica di NH_4OH . Al fine di evitare l'agglomerazione del polimero in scaglie, il riflusso è stato portato avanti ad una temperatura di 60°C per 8h. In tal modo, il materiale attivo viene sintetizzato inglobando le particelle del polimero, formando un template di PMMA/ Fe_3O_4 core/shell. I lavaggi sono stati effettuati solamente con acqua distillata fino ad ottenimento di un pH neutro, in modo da non influenzare il polimero con solventi organici, e le particelle in sospensione ottenute sono state prelevate e lasciate asciugare in un cristallizzatore tramite flusso di N_2 . La polvere ottenuta è stata trattata termicamente attraverso un forno tubolare, mantenendo una temperatura di 600°C per 7h in un atmosfera inerte di argon, applicando una rampa di 2°C/min. Di seguito sono riportati gli step principali della sintesi (Figure 14).

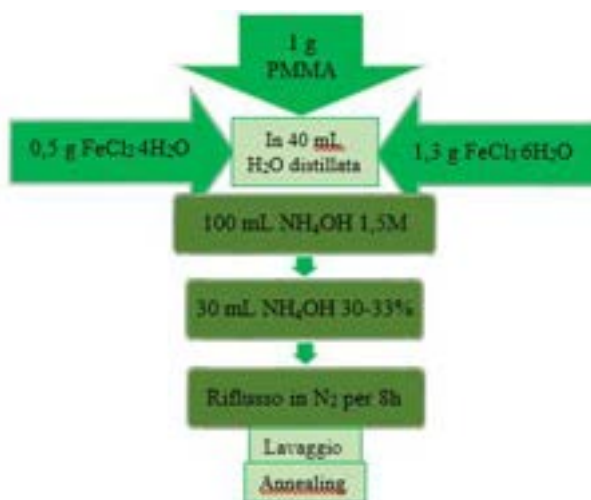


Figura 14. Schema della sintesi tramite co-precipitazione di PMMA/ Fe_3O_4 core/shell

2.5.2 Caratterizzazione strutturale, morfologica e termogravimetrica

La polvere sintetizzata è stata preliminarmente sottoposta a caratterizzazione strutturale tramite XRD (Figura 15) ed IR (Figura 16), sia prima che dopo il trattamento termico, allo scopo di verificare l'effettiva assenza del polimero dopo annealing.

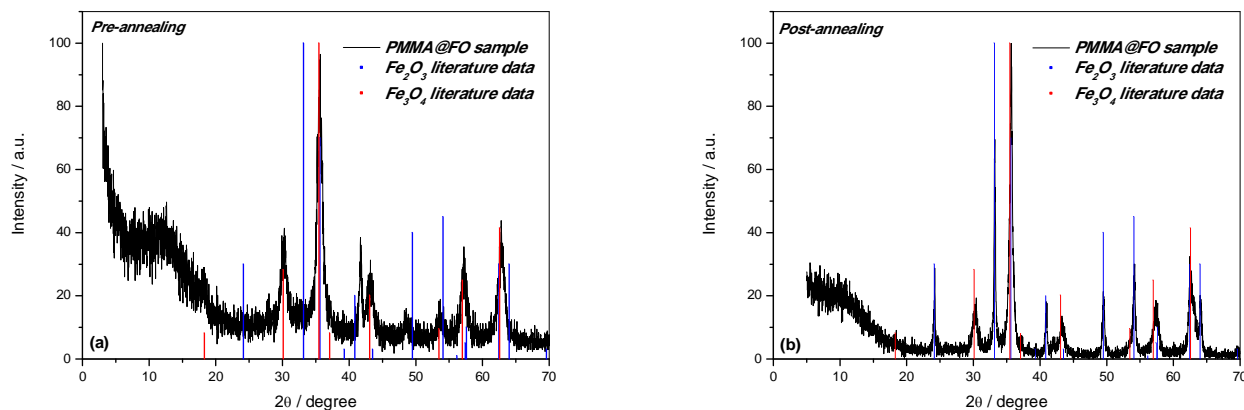


Figura 15. Caratterizzazione XRD della polvere PMMA/Fe₃O₄ core/shell prima (a) e dopo (b) trattamento termico

Attraverso la diffrazione a raggi X è possibile osservare una profonda differenza nei due spettri in termini di fasi cristalline presenti: prima del trattamento termico è evidente la presenza di una certa componente amorfa, derivante dalla presenza del polimero (la sintesi per via radicalica porta infatti alla formazione di un PMMA atattico e completamente amorfo), ma anche di alcune impurezze, in quantità non elevate, dovute all'ossidazione di una piccola parte di Fe₃O₄ a Fe₂O₃; in seguito ad annealing, la fase amorfa sembra essere notevolmente diminuita, indice della corretta degradazione del polimero, tuttavia sono presenti quantità elevate di Fe₂O₃, nonostante il processo termico sia avvenuto in ambiente inerte. Ciò è probabilmente dovuto alla formazione di alcuni prodotti secondari di reazione ossigenati derivanti dalla degradazione termica del PMMA (che presenta infatti funzionalità esteriche), i quali hanno ossidato parte del materiale attivo.

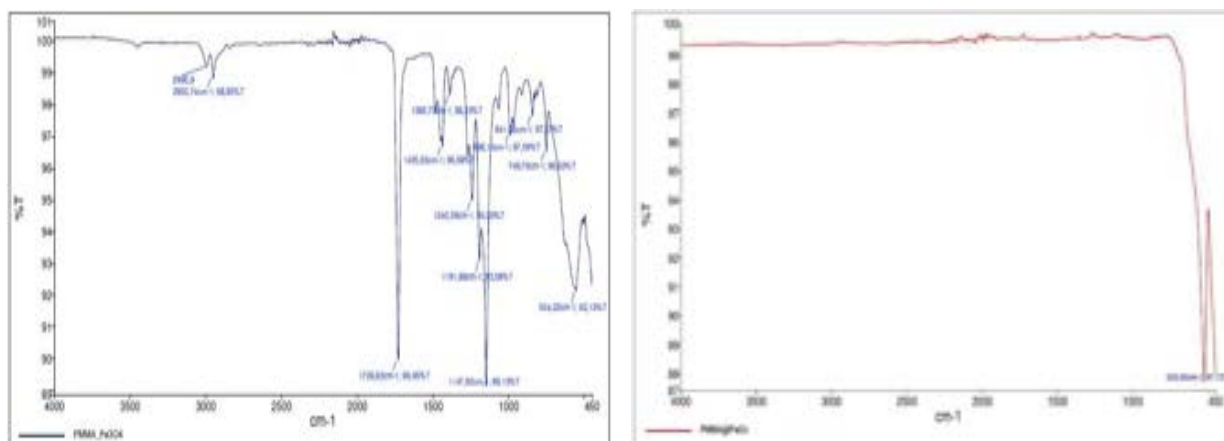


Figura 16. Caratterizzazione IR della polvere PMMA/Fe₃O₄ core/shell prima (sinistra) e dopo (destra) trattamento termico

Gli spettri IR ottenuti dal campione mostrano chiaramente la scomparsa dei picchi caratteristici del polimero dopo annealing, indice che esso è stato completamente degradato, e gli unici picchi rimasti pressoché invariati sono quelli nella regione 550-520 cm⁻¹, caratteristici di tutti gli ossidi di ferro del tipo Fe_xO_y. Lo spostamento da 555 cm⁻¹ del grafico pre-annealing a 522 cm⁻¹ del grafico post-annealing potrebbe essere dovuto al processo di ossidazione da Fe₃O₄ a Fe₂O₃.

Inoltre, le polveri sono state caratterizzate tramite SEM (Figura 17), per valutare le dimensioni e la presenza di cavità nelle particelle, e tramite TGA (Figura 18) per verificare la quantità di materiale inorganico pre-annealing e la quantità di carbone rimasto dalla degradazione del polimero post-annealing.

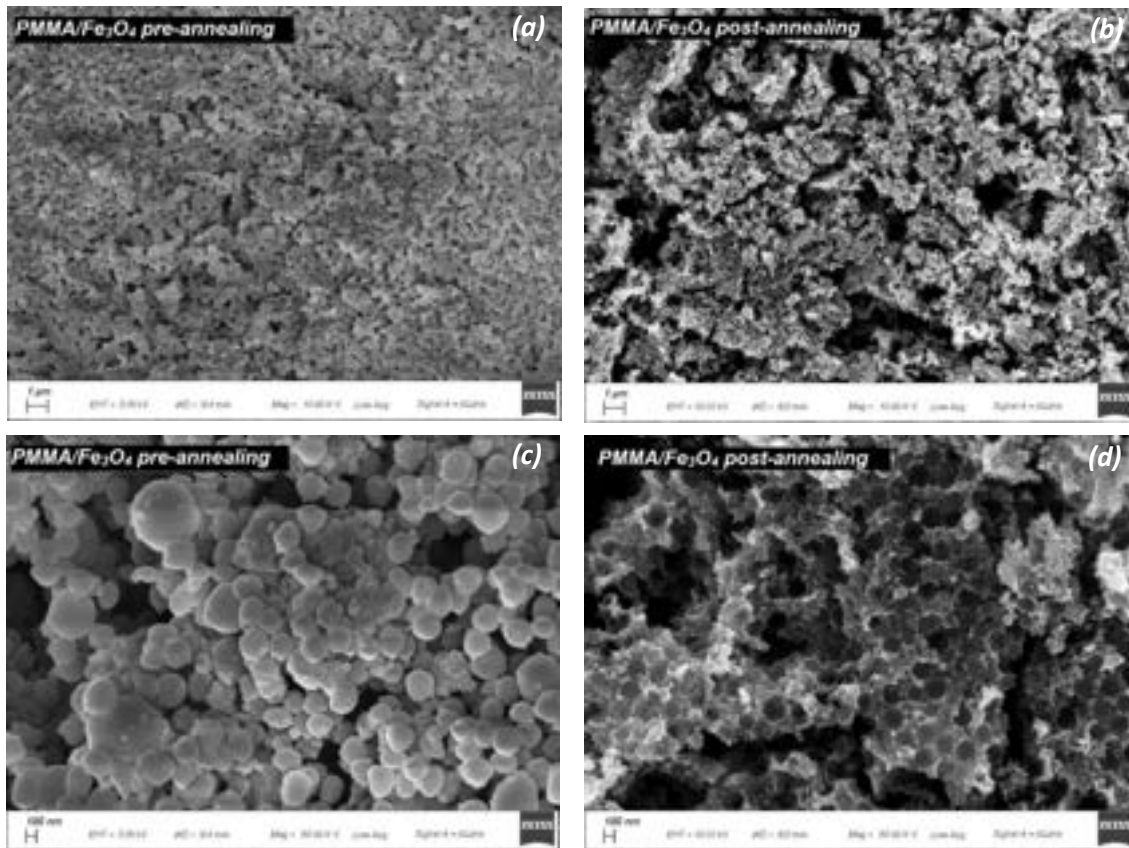


Figura 17. Micrografie SEM della polvere PMMA/Fe₃O₄ core/shell (a-c) prima e (b-d) dopo trattamento termico a differenti ingrandimenti.

Dalle microfotografie ottenute tramite SEM a 10000 ingrandimenti (Figura 17a-b), è possibile notare che prima del trattamento termico la disposizione spaziale risulta avere una maggiore omogeneità, che non è stata mantenuta dopo annealing, anche a causa della degradazione del polimero e della formazione di prodotti gassosi. Le immagini ottenute a 50000 ingrandimenti (Figura 17c-d) mostrano invece che le particelle di PMMA sono decisamente più grandi rispetto a quelle del materiale attivo, per cui si è ottenuto in realtà una sorta di morfologia mesoporosa dopo l'annealing, che non consiste di singole nanoparticelle cave ma di una disposizione in gusci vuoti formati da più nanoparticelle aggregate che ricoprono quelle del polimero. Gli spazi lasciati vuoti dalle particelle di PMMA sono comunque nanometrici (circa 200 nm), così come le sfere di materiale attivo che le ricoprono, anche se molto più piccole.

Dai risultati ottenuti tramite TGA, è possibile notare che gran parte del materiale polimerico è stata eliminata tramite il trattamento termico; infatti, partendo dal 51,8% di materiale organico presente inizialmente, solo un 4,7% di esso è rimasto nella polvere finale come carbone conduttivo depositato sulla superficie delle cavità, di cui è stato tenuto conto nella formulazione della composizione dell'elettrodo.

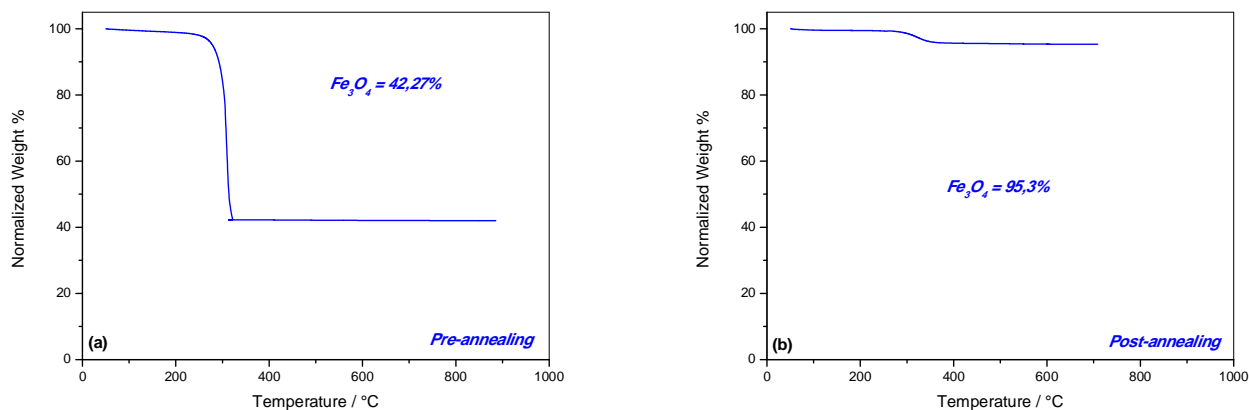


Figura 18. Curva TGA della polvere PMMA/Fe₃O₄ core/shell (a) prima e (b) dopo trattamento termico

2.5.3 Preparazione degli elettrodi

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

Tabella 4. Composizione dello slurry PMMA/FO_Cu

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

2.5.4 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata testando un elettrodo, pressato a 4.71 ton/cm², tramite cicli galvanostatici ad una C-rate di 1C, nel range di potenziale di 5mV < E < 3V. La corrente di carica/scarica è stata fissata pari a 500 mA g⁻¹.

Dai dati ottenuti in Figura 19, risultano evidenti le alte capacità della cella che, dopo un decadimento iniziale, ha mostrato un recupero importante di capacità reversibile, dovuto ad una progressiva attivazione dell'elettrodo, terminando con una capacità specifica di 608 mAh/g dopo 150 cicli. Dai profili E vs. Q, è possibile notare che, come nei materiali precedenti, il primo ciclo è caratterizzato dai due plateau caratteristici dei materiali a conversione, che scompaiono nei cicli successivi. Questi risultati mostrano che è stato ottenuto un netto miglioramento delle prestazioni.

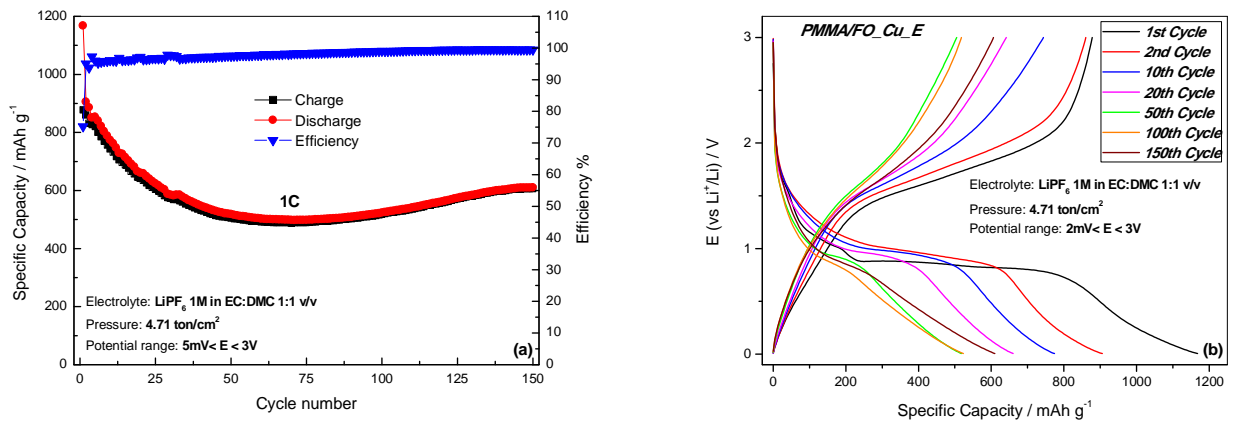


Figura 19. (a) Cicli galvanostatici e (b) profili E vs. Q dell elettrodo PMMA/FO_CU_E

2.6 Anodi a base di $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

2.6.1 Sintesi

Le nanoparticelle di Fe_3O_4 sono state sintetizzate tramite co-precipitazione analogamente ai precedenti materiali, aggiungendo come precursori dei cloruri di Fe^{3+} e Fe^{2+} , rispettivamente 0,01 mol di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,005 mol di $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (rapporto molare 2:1), ciascuno disciolto in 20 mL di acqua distillata; i precursori sono stati versati in un pallone da 250 mL sotto agitazione magnetica, ed è poi stata aggiunta la soluzione ammoniacale precipitante. Le polveri in sospensione ottenute sono state poi lavate ed asciugate.

Il polimero è stato sintetizzato come in precedenza, ma in presenza delle nanoparticelle di Fe_3O_4 sintetizzate: queste sono state aggiunte in un pallone in 10 mL di acqua distillata, successivamente sono stati aggiunti 1 mL di monomero (MMA) e 17 mg di iniziatore radicalico 2,2-azobis(metilpropionammide)2HCl, mantenendo il tutto sotto agitazione vigorosa e a reflusso a 70°C per 22h. In tal modo, viene favorita la polimerizzazione attorno alle particelle di materiale attivo, che vengono ricoperte da uno strato di PMMA. La polvere così ottenuta è stata sottoposta ad annealing tramite forno tubolare in atmosfera inerte di argon, mantenendo una temperatura di 600°C per 7h ad una rampa di $2^\circ\text{C}/\text{min}$, così da degradare il polimero e lasciare uno strato di carbone superficiale.

2.6.2 Caratterizzazione strutturale, morfologica e termogravimetrica

Il materiale sintetizzato è stato preliminarmente sottoposto a caratterizzazione strutturale tramite XRD (Figura 20) ed IR (Figura 21), sia prima che dopo il trattamento termico, allo scopo di verificare la riuscita della sintesi e di accertare l'effettiva assenza della matrice polimerica dopo annealing.

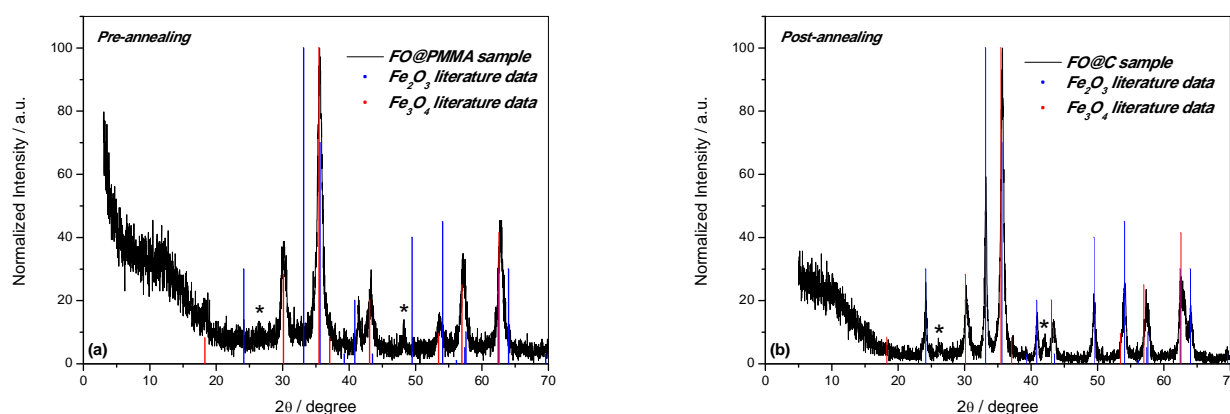


Figura 20. Caratterizzazione XRD della polvere $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (a) prima e (b) dopo trattamento termico

Dagli spettri XRD ottenuti, è possibile osservare una grande differenza nei due spettri in termini di fasi cristalline presenti: come atteso, prima del trattamento termico, è evidente la presenza di una certa componente amorfa, derivante dalla presenza del polimero amorfo, e di alcune impurezze, in quantità non elevate, dovute in parte all'ossidazione di Fe_3O_4 a Fe_2O_3 . I picchi evidenziati come (*) a circa 27° e 42° sono probabilmente dovuti alla presenza di carbonio amorfo sulla superficie delle nanosfere. In seguito ad annealing, il contributo della fase amorfa sembra essere notevolmente diminuita, indice della corretta degradazione del polimero. Tuttavia, anche in questo caso, nonostante il processo termico sia avvenuto in ambiente inerte, sono presenti quantità elevate di Fe_2O_3 , che potrebbero essere dovute alla decomposizione del polimero in prodotti gassosi ossidanti.

Gli spettri IR (Figura 21) mostrano chiaramente la scomparsa dei picchi caratteristici del polimero dopo annealing, indicando che esso è stato completamente degradato; gli unici picchi che sono rimasti pressoché invariati sono quelli nella regione $550\text{-}520\text{ cm}^{-1}$, che sono caratteristici di tutti gli ossidi di ferro del tipo Fe_xO_y , come già visto. Uno spostamento da 555 cm^{-1} del grafico pre-annealing a 526 cm^{-1} del grafico post-annealing è analogamente presente, e potrebbe essere dovuto all'ossidazione di Fe_3O_4 a Fe_2O_3 . Si nota

inoltre la presenza, dopo trattamento termico, di un picco ignoto dall'intensità molto bassa intorno a 688 cm^{-1} .

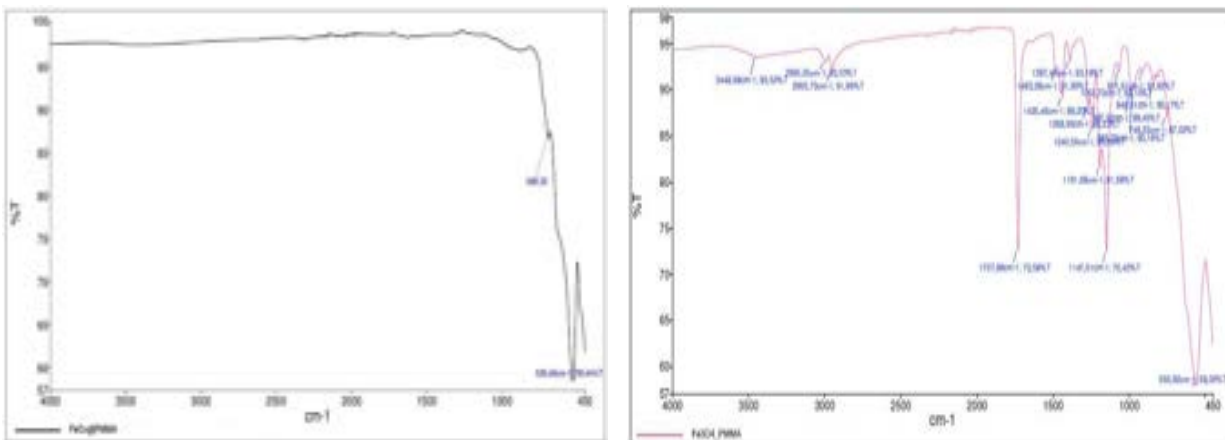


Figura 21. Caratterizzazione IR della polvere $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ prima (sinistra) e dopo (destra) trattamento termico

Il materiale è stato ulteriormente investigato tramite SEM (Figura 22) per valutare le dimensioni particellari e la presenza di materiale carbonioso sulla superficie delle nanosfere e tramite TGA (Figura 23), per verificare la quantità di materiale inorganico pre-annealing. Tuttavia non è stato possibile valutare la quantità di carbone rimasto dopo il trattamento termico a causa di problematiche legate al funzionamento dello strumento.

Dalle risultanti micrografie, è possibile evidenziare che entrambi i campioni presentano una disposizione spaziale non omogenea; la polvere pre-annealing è inoltre stata metallizzata superficialmente tramite uno strato di cromo, a causa della scarsa conducibilità dovuta alla presenza del polimero. Dalla micrografia a 60000 ingrandimenti (Figura 22a), non è possibile osservare la morfologia sferica del materiale inorganico, a causa del polimero che ne ricopre la superficie. La stessa morfologia è ben visibile nella micrografia a 150000 ingrandimenti post-annealing (Figura 22b), dove risultano evidenti anche le dimensioni nanometriche.

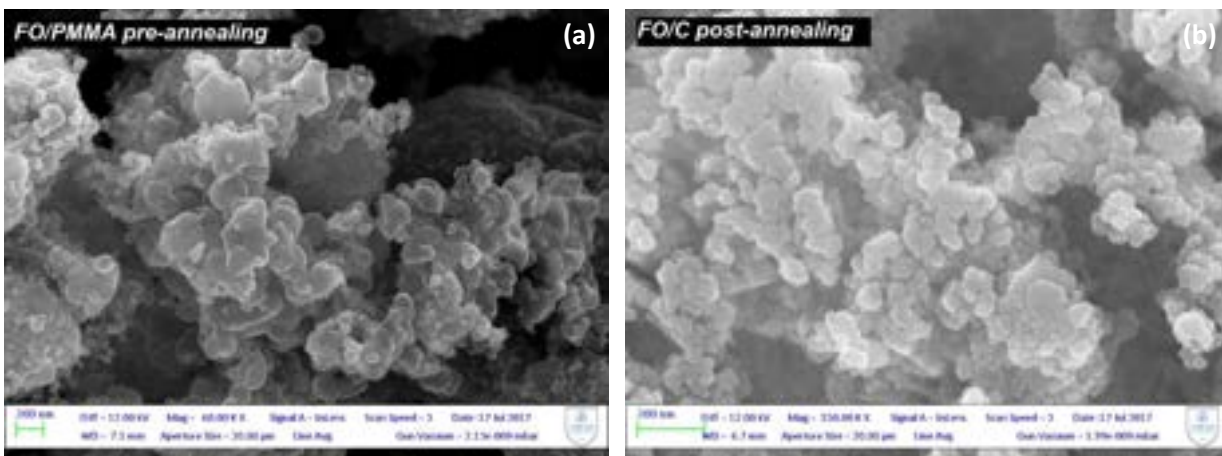


Figura 22. Micrografie SEM della polvere $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (a) prima e (b) dopo trattamento termico.

I risultati ottenuti dalla TGA pre-annealing mostrano che è presente una quantità di materiale organico di circa 45%, ma non è stato possibile effettuare una TGA finale per stabilire quanto ne sia rimasto come carbon-coating dopo il processo di annealing.

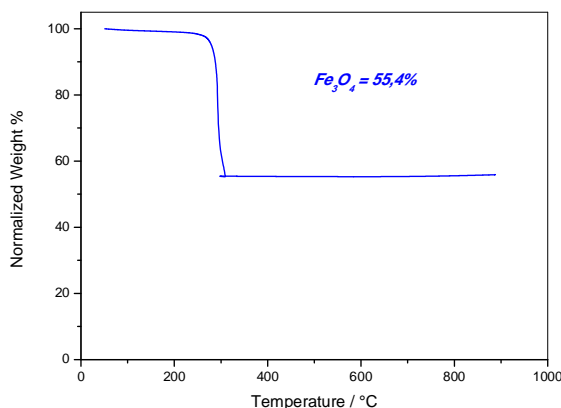


Figura 23. Curva TGA della polvere $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ prima del trattamento termico

2.6.3 Preparazione degli elettrodi

Per il materiale $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, è stato preparato uno slurry, denominato FO/C_Cu, la cui composizione è riportata nella tabella 5, e da cui è stato preparato un elettrodo su collettore di Cu metallico (spessore dello slurry = 100 μm).

Tabella 5. Composizione dello slurry FO/C_Cu

FO/C_Cu	
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$	80%
SuperC65	10%
PAA	10%

2.6.4 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata testando un elettrodo, pressato a 4.71 ton/cm^2 , tramite cicli galvanostatici ad una C-rate di 1C, nel range di potenziale di $5\text{mV} < E < 3\text{V}$. Anche per questo materiale, non essendo nota la natura del carbone derivante dal polimero, e dunque la capacità teorica, il rate 1C è stato scelto arbitrariamente come 500 mA g^{-1} .

I risultati in Figura 24 evidenziano una perdita della capacità molto rapida. L'elettrodo infatti presenta un valore di capacità iniziale di 1365 mAh g^{-1} nel processo di scarica e 1052 mAh g^{-1} nel processo di carica ma gran parte della capacità decade già dopo 40 cicli e raggiunge un valore di 350 mAh g^{-1} all'80esimo ciclo, motivo per cui la ciclazione è stata interrotta. Dai profili di potenziale (Figura 24b) è possibile notare la presenza di due plateau definiti al primo ciclo, che scompaiono nei cicli successivi; risulta inoltre evidente la progressiva perdita di capacità, che potrebbe essere dovuta alla presenza di impurezze rilevate dalle caratterizzazioni effettuate sulle polveri.

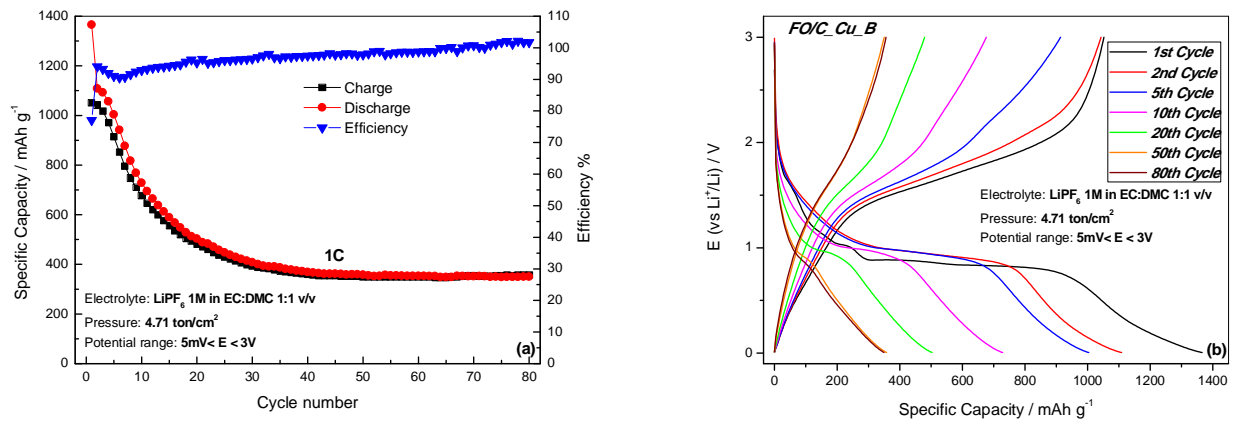


Figura 24. (a) Cicli galvanostatici e (b) profili E vs. Q dell elettrodo FO/C_CU_B

3 Conclusioni

I risultati ottenuti mostrano che le prestazioni elettrochimiche migliori sono state ottenute con i materiali MnO stabilizzato con il Triton e con le nanoparticelle cave di Fe_3O_4 , in quanto sono gli unici ad aver mantenuto valori di capacità relativamente alti (superiori ai 600 mAh/g dopo un numero considerevole di cicli) e stabilità piuttosto elevate. Ad eccezione dei primi cicli che risultano in una certa capacità irreversibile, con un'efficienza coulombica iniziale del 58% per MnO e 75% per Fe_3O_4 in nanosfere cave, per tutta la durata dei cicli successivi l'efficienza coulombica si stabilizza a valori non inferiori al 99%. Le migliori prestazioni rilevate con il materiale Fe_3O_4 potrebbero essere dovute alla morfologia mesoporosa ottenuta dal processo di annealing, mentre per il materiale MnO sono attribuibili alla presenza del Triton nella composizione che stabilizza la dispersione del materiale e la morfologia degli elettrodi. Per quanto riguarda i materiali Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, essi hanno mostrato invece una ridotta ciclabilità, perdendo gran parte della loro capacità dopo soli pochi cicli, anche se alcune variabili hanno influito sulla loro stabilità. In particolare, per Fe_3O_4 sono state confrontate due sintesi, risultando che mantenendo un tempo di riflusso maggiore si ottengono capacità molto elevate ma un decadimento in tempi minori (anche se entrambe hanno raggiunto gli stessi valori finali di capacità), mentre per MnFe_2O_4 sono state confrontate le temperature di annealing, con il risultato che mantenendo una temperatura inferiore si ha una fase cristallina più stabile senza degradazione del materiale. Tutti i materiali testati, ad eccezione di MnO, hanno inoltre mostrato plateau ben definiti nei profili E vs. Q durante il primo ciclo, ed una capacità specifica extra durante i primi cicli superiore a quella teorica, associata alla formazione del SEI e ad altri meccanismi tipici dei materiali a conversione.

In conclusione, nonostante i risultati ottenuti con alcuni materiali siano solo paragonabili rispetto a quelli di anodi commerciali come ad esempio quelli a base di grafite, altri dei materiali testati, soprattutto quello a base di nanosfere cave di Fe_3O_4 , rappresentano una promettente innovazione con valori di capacità relativamente elevati (tra i 500 e i 600 mAh g^{-1} a 1C), e risultano interessanti come oggetto di studi futuri, in quanto ulteriori ottimizzazioni potrebbero portare ad una maggiore stabilità prestazionale anche dopo un elevato numero di cicli e a correnti maggiori.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X. Zhang, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 2682-2699.
- [2] M.R. Palacin, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 2565-2575.
- [3] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacin, *Advanced Materials*, 22 (2010) E170-E192.
- [4] S.-H. Yu, S. H. Lee, Y.-E. Sung, T. Hyeon, *Small*, 12 (2016) 2146-2172.
- [5] F. Maroni, S. Gabrielli, A. Palmieri, E. Marcantoni, F. Croce, F. Nobili, *Journal of Power Sources*, 332 (2016) 79-87.

5 Lista delle abbreviazioni

DMC	dimetil carbonato
EC	etilen carbonato
EDX	spettrometria X a dispersione di energia
MMA	metil metacrilato
PAA	acido poliacrilico
PMMA	poli (metil metacrilato)
SEM	microscopia elettronica a scansione
TGA	analisi termogravimetria
XRD	diffrazione di raggi X

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/Cs₃H₂PMo₁₁VO₄₀ 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., Ciambenzi, 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