



Ricerca di Sistema elettrico

Completamento e sviluppo dei modelli per celle a flusso Vanadio/Vanadio

Silvia Calcaterra, Francesco Nobili, Roberto Marassi



COMPLETAMENTO E SVILUPPO DEI MODELLI PER CELLE A FLUSSO VANADIO/VANADIO

Silvia Calcaterra, Francesco Nobili, Roberto Marassi (Università di Camerino, Scuola di Scienze e Tecnologie)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Ricerca sui modelli della cella redox Vanadio/Vanadio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



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

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Camerino: Roberto Marassi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE CELLA REDOX A FLUSSO VANADIO/VANADIO A 10 ELEMENTI.....	6
2.2 DETERMINAZIONE DELLO STATO DI CARICA MEDIANTE TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE.	8
3 CONCLUSIONI.....	10
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	10
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	11
ALLEGATO- CURRICULUM UNIVERSITÀ DI CAMERINO (UNICAM).....	12

Sommario

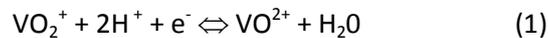
La batteria redox a flusso Vanadio/Vanadio è un sistema che presenta notevoli aspetti di complessità se sono presi in considerazione tutti i fenomeni che avvengono durante il suo funzionamento. Trascurando la complessità della gestione meccanica e costruttiva che deve tener conto della necessità di circolare grandi quantità di soluzioni molto corrosive, i singoli componenti della cella, elettrodi, membrana e piatti, presentano tutti problemi che ne condizionano pesantemente il funzionamento. Gli elettrodi, generalmente costituiti da feltri di grafite, devono essere condizionati opportunamente per facilitare le reazioni elettrodiche. La membrana, che materialmente separa i compartimenti anodico e catodico impedendo il contatto diretto dei reattivi, deve essere il più possibile resistente, stabile e selettiva. I piatti, in genere bipolari, devono essere costruiti in modo da distribuire uniformemente le soluzioni su tutta la superficie dei feltri di grafite in modo da non creare squilibri di concentrazione. Tutti questi problemi sono ampiamente trattati in letteratura e, visto l'interesse che questo tipo di batteria sta avendo per diverse applicazioni, il numero dei lavori in letteratura sta crescendo in modo esponenziale.

Di particolare interesse sono i lavori relativi alla costruzione di modelli [1-11] con l'intento di elucidare ed aumentare la comprensione dei vari tipi di fenomeni che governano nel tempo l'evoluzione del sistema specialmente per quanto riguarda la perdita di capacità con l'aumentare del numero dei cicli. Questo è causato da sbilanciamento delle concentrazioni delle varie specie nei comparti anodico e catodico e richiede interventi di manutenzione. Altro problema di non poco conto è la ricerca di un metodo semplice e affidabile per la determinazione dello stato di carica (SOC) della batteria.

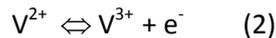
In questo quadro le ricerche svolte nell'anno precedente erano state rivolte in modo prevalente allo studio di un sistema basato sull'analisi spettrometrica UV-Visibile per la determinazione dello SOC. Il sistema individuato prevedeva la correlazione del potenziale a circuito aperto (OCV) misurato con una cella alimentata dai flussi in uscita dal reattore principale con gli spettri UV-Visibile misurati con celle a flusso con cammino ottico pari a 0.2 mm in serie alla cella di misura dell'OCV. I risultati non sono stati ottimali vista la variabilità degli spettri con l'SOC a causa della non linearità della legge di Lambert-Beer a concentrazioni elevate e della complessità degli spettri stessi. Contemporaneamente è stato messo a punto un sistema basato sulla coulometria a potenziale controllato per la determinazione delle concentrazioni delle varie specie. Nel corso di quest'anno l'attenzione è stata rivolta principalmente alla messa a punto di un metodo di determinazione delle concentrazioni delle varie specie (speciazione) utilizzando titolazioni potenziometriche. Il sistema messo a punto permette di determinare lo stato di carica della cella, l'entità dello sbilanciamento ed ha il vantaggio di essere rapido e facilmente implementabile a basso costo con l'uso di titolatori automatici. I risultati ottenuti, inseriti in un sistema di gestione, possono facilmente essere la base per decidere i tempi e il tipo d'intervento necessario a riportare la cella nelle condizioni ottimali di funzionamento.

1 Introduzione

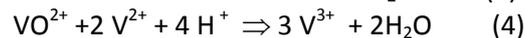
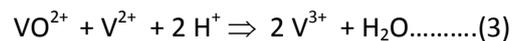
Il funzionamento della batteria redox Vanadio/Vanadio è molto più complesso di quanto potrebbe sembrare dalle equazioni redox all'elettrodo positivo



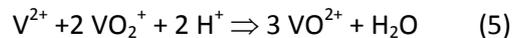
e negativo



Molti fenomeni fisici e chimici che hanno luogo durante il funzionamento causano perdita di capacità e di energia. Questi fenomeni, specialmente durante il lungo periodo, determinano sbilanciamenti delle concentrazioni delle varie specie e dei livelli volumetrici nei serbatoi. I fenomeni sono essenzialmente riconducibili al trasporto di ioni e di protoni attraverso la membrana favoriti da campi elettrici che si stabiliscono fra i collettori di corrente. Il trasferimento di ioni da una semicella all'altra attraverso la membrana (crossover) causa reazioni chimiche tra gli ioni all'interfaccia elettrodo/membrana senza passaggio di corrente. Esempi di reazioni chimiche nella semicella negativa sono



conseguenti al crossover delle specie VO_2^+ e VO^{2+} dal catodo all'anodo. Il crossover di V^{2+} e V^{3+} dall'anodo al catodo causa reazioni chimiche del tipo



che concorrono a modificare l'equilibrio fra le varie specie sbilanciando il sistema.

Il risultato finale dipende dai coefficienti di diffusione dei vari ioni nella membrana che varia al variare del tipo di membrana e per una certa membrana con l' SOC. Per esempio, in membrane tipo Nafion i coefficienti di diffusione di V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} e VO_2^+ sono $5.261 \cdot 10^{-6}$, $1.933 \cdot 10^{-6}$, $4.095 \cdot 10^{-6}$ e $3.538 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, rispettivamente [10]. Valori dello stesso ordine di grandezza risultano da altre pubblicazioni [12].

Il mescolamento dei vari ioni derivante dal crossover coinvolge anche reazioni che avvengono direttamente nell'elettrolita. Ad esempio nel compartimento positivo V^{3+} o V^{2+} possono reagire direttamente con VO_2^+ per dare VO^{2+} che a sua volta può reagire con V^{2+} per generare V^{3+} . Reazioni analoghe possono aver luogo nel compartimento anodico dove V^{2+} può reagire con VO_2^+ e VO^{2+} per dare V^{3+} che a sua volta può rigenerare VO^{2+} per reazione con VO_2^+ . Tutto questo determina un notevole rimescolamento di ioni specialmente durante funzionamento prolungato.

Altri fenomeni contribuiscono a cambiare le concentrazioni nelle due semicelle. Tra i più importanti è da menzionare il trasferimento di acqua per effetto osmotico e come parte delle sfere di idratazione degli ioni vanadio e dei protoni che si muovono attraverso la membrana per effetto del passaggio della corrente. In genere l'insieme di tutti questi fenomeni determina un aumento di volume nel compartimento catodico [10]. Altri fenomeni che contribuiscono allo sbilanciamento della cella e che sono per loro natura irreversibili sono lo sviluppo di idrogeno all'anodo causato da sovraccarica e l'ossidazione di V^{2+} a V^{3+} da parte di ossigeno atmosferico.

L'insieme di tutti questi effetti intrinseci al funzionamento della cella impone periodici riaggiustamenti delle concentrazioni per recuperare la perdita di capacità ripristinando le concentrazioni dei vari ioni che, in un situazione ideale, corrispondono ad eguali concentrazioni di V^{3+} e VO^{2+} all'anodo ed al catodo per una cella completamente scarica e di V^{2+} - VO_2^+ al catodo a 100 SOC.

Vari metodi di riequilibrio sono stati proposti. Quando lo squilibrio è determinato dal solo crossover la carica totale non subisce variazioni e quindi il semplice rimescolamento produce una soluzione in cui la valenza formale del Vanadio è 3.5. La carica successiva riporta il sistema alle condizioni iniziali ideali consumando energia e quindi riducendo l'efficienza del sistema. Ove reazione secondarie irreversibili abbiano determinato variazioni della carica totale, è necessario ricorrere ad altri sistemi, ad esempio celle elettrolitiche, per ribilanciare il tutto. Tutti questi processi sono descritti in dettaglio in Ref. [7].

Da quanto sommariamente descritto, è chiaro che la batteria redox Vanadio/Vanadio è un sistema complesso dove molti fattori concorrono a determinare una diminuzione delle prestazioni che deve essere periodicamente corretta per ottenere il massimo rendimento in termini di capacità ed energia. Questo richiede un preciso monitoraggio delle concentrazioni dei vari ioni capace di rilevare le variazioni di concentrazione in modo rapido ed efficace. In linea di principio un monitoraggio delle concentrazioni potrebbe essere fatto tramite la misura dei potenziali delle semicelle, ma l'accuratezza di questo metodo dipende dal pH, dalla temperatura e da altri parametri che rendono difficile una misura accurata. Tra l'altro l'applicazione dell'equazione di Nernst a sistemi così concentrati richiederebbe la conoscenza dei coefficienti di attività delle varie specie essendo l'equazione di natura termodinamica. Altri sistemi proposti fanno uso di misure di conducibilità [13]. In un recente lavoro [8] è stato proposto un metodo basato su un sensore ottico nell'infrarosso per il monitoraggio delle concentrazioni degli elettroliti e dello stato di carica che richiede un'accurata calibrazione.

In questo quadro le ricerche svolte, oltre ad esaminare vari aspetti delle celle Vanadio/Vanadio sia utilizzando celle singole che con uno stack da dieci celle, è stato messo a punto un metodo di monitoraggio basato su titolazioni potenziometriche capace di misurare accuratamente le concentrazioni delle varie specie all'anodo e al catodo. Il metodo è preciso, di basso costo e può essere facilmente integrato in un sistema per misurare direttamente lo stato di carica e quantificare ogni possibile sbilanciamento degli elettroliti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Caratterizzazione cella redox a flusso Vanadio/Vanadio a 10 elementi

La cella a 10 elementi utilizzata nell'anno precedente è stata sottoposta ad ulteriori indagini relative alla determinazione delle resistenze in funzione dello stato di carica ed all'esame del comportamento delle singole celle che sono munite di opportuni contatti. Il sistema, fornito dalla Ditta AEA, ha un potenziale nominale pari a 12.5 V, piastre bipolari e utilizza membrane di Nafion con area pari a 600 cm². I serbatoi contengono 12.6 L di soluzione 1.6 M.

La Fig. 1 mostra l'andamento dei potenziali di celle 1, 3, 6 e 7 misurati durante la carica (Fig. 1a) e la scarica (Fig. 1b) a 20 A.

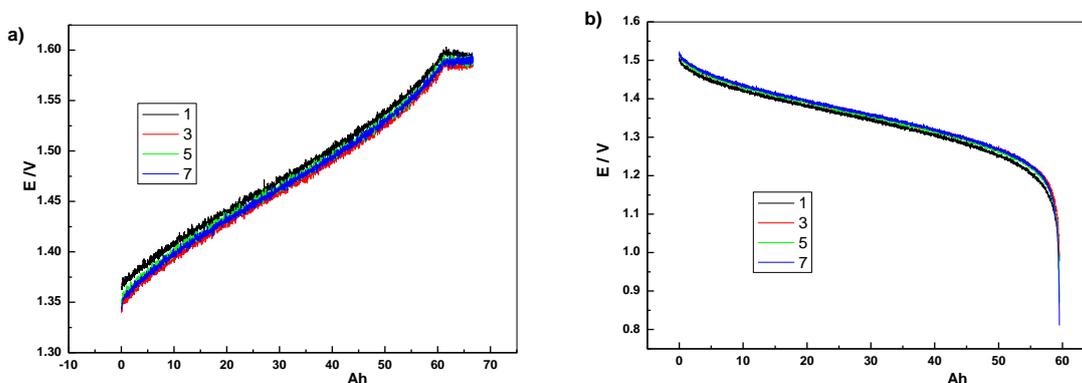


Figura 1. Potenziali misurati alle celle 1, 3, 5, e 7 durante la carica (a) e la scarica (b) a 20 A.

La carica è stata effettuata in modalità CC/CV fissando i potenziali di cut-off di cella a 16-9 V ed una corrente di cut-off al potenziale superiore pari a 5 A. Come si può osservare i potenziali delle singole celle non coincidono indicando resistenze di cella diverse e/o che il rifornimento di materiale attivo, realizzato con un sistema tipo “common rail”, non è uniforme.

La Fig. 2 mostra i dati ottenuti scaricando lo stack con steps di corrente costante che rimuovono 2 % della capacità totale utilizzando un programma che misura il potenziale a tempi in progressione geometrica durante i primi 10 s dall’applicazione del gradino di corrente e, successivamente, ad intervalli regolari più lunghi fino alla fine di ciascun step di scarica. Dopo ciascuna scarica il potenziale è registrato a circuito aperto per un tempo sufficiente a raggiungere condizioni di equilibrio. Dai dati di potenziale misurati immediatamente dopo l’applicazione dello step di corrente è possibile calcolare la resistenza ohmica del sistema (metodo “*current interrupt*”) tramite un opportuno programma di calcolo. Il risultato finale permette di ricavare le curve di OCV e CCV mostrate in Fig. 2 e l’andamento della resistenza mostrato in Fig. 3 in funzione dello SOC.

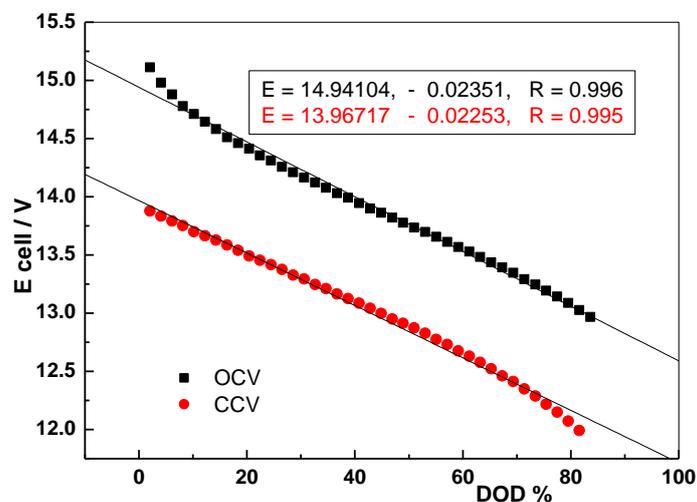


Figura 2. Curve di scarica e di OCV durante una scarica a gradini.

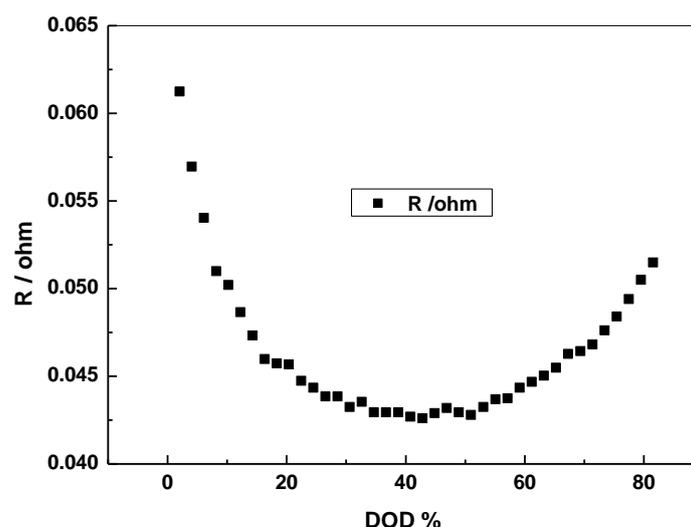


Figura 3. Resistenza ohmica in funzione dello stato di carica.

Come si può osservare dalle equazioni riportate nel riquadro in Fig. 2, l’andamento del potenziale sia durante la scarica che ad OCV è abbastanza lineare almeno fino a valori di 20 % SOC. Da questo si deduce

che in linea di principio sarebbe possibile stabilire lo stato di carica da una semplice misura di potenziale. Sfortunatamente le curve e i valori dei potenziali, pur mantenendo un andamento lineare, cambiano al variare del numero dei cicli rendendo impossibile la formulazione di un'equazione valida durante tutta la vita della cella. Dalla Fig. 3 si deduce che la resistenza ohmica è minima nell'intorno del 50 % DOD ed aumenta agli estremi in accordo con i dati di letteratura.

2.2 Determinazione dello stato di carica mediante titolazioni potenziometriche.

La Fig. 4 mostra una sequenza di curve di scarica della cella a 10 elementi di cui al paragrafo precedente eseguiti in successione con una corrente di scarica e scarica pari a 20 A fra i potenziali di cut-off 16.5-9 V. La carica è stata eseguita in modalità CC/CV con un cut-off di corrente di 5 A. Come si può osservare la capacità diminuisce progressivamente passando da 64.23 Ah a 56.43 Ah. Questo significa che la cella si sbilancia con perdita di capacità abbastanza velocemente. Le cause possibili sono state espone nell'introduzione.

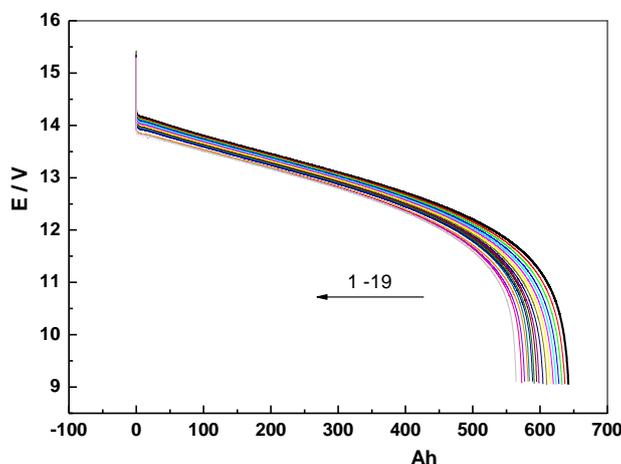


Figura 4. Sequenza di curve di scarica.

E' quindi necessaria la messa a punto di un metodo rapido per la determinazione delle concentrazioni reali di vanadio e degli stati di ossidazione relativi delle varie specie nelle due semicelle per decidere quali siano le azioni necessarie per riportare il sistema nelle condizioni ideali.

I potenziali standard delle coppie V^{2+}/V^{3+} , V^{3+}/V^{4+} e V^{4+}/V^{5+} , dove per semplicità V^{4+} e V^{5+} indicano VO^{2+} e VO_2^+ , sono -0.255 V, 0.337 V e 1.0 V. E' quindi possibile determinare quantitativamente ciascun ione mediante titolazione con opportuni agenti titolanti utilizzando sia metodi ottici, visti i colori diversi delle varie specie, che potenziometrici come indicatori.

La Fig. 5 mostra una curva di titolazione potenziometrica ottenuta utilizzando un elettrodo di carbone vetroso come elettrodo indicatore ed un elettrodo a calomelano (SCE) come riferimento. La soluzione di partenza è costituita da una porzione di una soluzione (5 cm^3) prelevata dal compartimento anodico di una cella quasi scarica diluiti in 125 cm^3 di $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Il titolante è una soluzione di $KMnO_4$ 0.1199 N .

Dalla curva si possono ricavare diversi parametri. I rapporti fra i volumi di titolante sono $0.877:1:1$. Tenuto conto delle relative reazioni redox questo significa che nella soluzione di partenza il V^{3+} non era completamente ridotto a V^{2+} ma presente in percentuale pari a 12.3 % che corrisponde allo SOC della semicella. Dal volume di titolante consumato durante i successivi due step si può dedurre, fatti gli opportuni calcoli relativi alla diluizione, che la concentrazione totale di vanadio nella soluzione di partenza era pari a 1.5 molare.

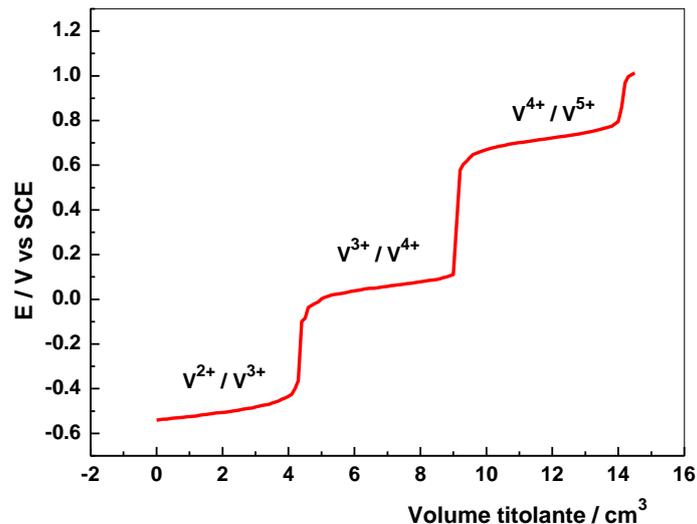


Figura 5. Curva di titolazione V^{2+} .

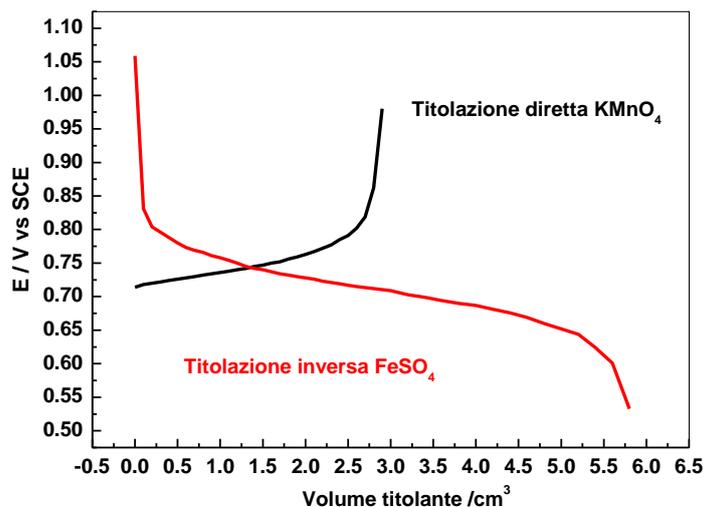


Figura 6. Titolazione di una porzione di soluzione catodica con $KMnO_4$ e successiva titolazione della soluzione ottenuta con $FeSO_4$.

La Fig. 6 mostra un altro esempio di titolazione di una porzione di soluzione catodica prelevata presso la ditta AEA e di cui non si conosceva la storia. La soluzione da titolare è stata preparata come la precedente. La curva nera riguarda l'ossidazione del V^{4+} presente nella miscela mentre la curva rossa mostra la titolazione inversa in cui tutto il vanadio, ora presente come V^{5+} è ridotto a V^{4+} con una soluzione 0.1 N di $FeSO_4$. Mediante facili calcoli la concentrazione di V^{4+} nella soluzione di partenza risulta pari a 0.97 M su una concentrazione totale di vanadio ($V^{4+} + V^{5+}$) pari a 1.68 M. Lo SOC corrispondente è pari a 42.2% ed il rapporto V^{5+}/V^{4+} 1.369.

Per verificare la precisione della procedura sono inoltre state preparate soluzioni campione a concentrazione nota dei vari ioni. I risultati ottenuti dimostrano che l'errore medio nella determinazione delle concentrazioni è dell'ordine dello 0.2%.

Il metodo proposto non costituisce un modello della batteria redox Vanadio/Vanadio in senso stretto, ma essendo facilmente automatizzabile mediante l'uso di un titolatore automatico (tipo Metler), può essere integrato nel sistema per il controllo degli sbilanciamenti e delle prestazioni della cella.

3 Conclusioni

La ricerca ha permesso di individuare le cause della perdita di capacità di una batteria redox a flusso Vanadio/Vanadio e i loro effetti sulle prestazioni. È stato inoltre messo a punto un sistema basato su titolazioni potenziometriche che permette di monitorare le concentrazioni delle varie specie determinandone lo stato di ossidazione. Questo permette il calcolo sia dell' SOC della cella che dell'entità degli sbilanciamenti nelle concentrazioni e quindi di decidere quali provvedimenti siano da adottare per riportare il sistema nelle condizioni di massima efficienza.

4 Riferimenti bibliografici

1. C.L. Chen, H.K. Yeoh, M.H. Chakrabarti, "An enhancement to Vynnycky's model for all-vanadium redox flow battery", *Electrochimica Acta*, 120 (2014), 167-179.
2. E. Agar, A. Benjamin, C.R. Dennison, D. Chen, M.A. Hickner, E.C. Kumbur, "Reducing capacity fade in vanadium redox flow batteries by altering charging and discharging currents", *Journal of Power Sources*, 246 (2014), 767-774.
3. F. Baccino, M. Marinelli, P. Nørgård, F. Silvestro, "Experimental testing procedures and dynamic model validation for vanadium redox flow battery storage system", *Journal of Power Sources*, 254 (2014), 277-286.
4. S. Rudolph, U. Schröder, I.M. Bayanov, D. Hage, "Measurement, simulation and in situ re generation of energy efficiency in vanadium redox flow battery", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 728 (2014), 72-80.
5. B. Xiong, J. Zhao, Z. Wei, M. Skyllas-Kazacos, "Extended Kalman filter method for state of charge estimation of vanadium redox flow battery using thermal-dependent electrical model", *Journal of Power Sources*, 262 (2014), 50-61.
6. E. Agar, K.W. Knehr, D. Chen, M.A. Hickner, E.C. Kumbur, "Species transport mechanisms governing capacity loss in vanadium flow batteries: Comparing Nafion® and sulfonated Radel membranes", *Electrochimica Acta*, 98 (2013), 66-74.
7. S. Rudolph, U. Schröder, I.M. Bayanov, "On-line controller state of charge rebalancing in vanadium redox flow battery", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 703 (2013), 29-37.
8. S. Rudolph, U. Schröder, I.M. Bayanov, K. Blenke, D. Hage, "High resolution state of charge monitoring of vanadium electrolytes with IR optical sensor", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 694 (2013), 17-22.
9. K.W. Knehr, E. Agar, C.R. Dennison, A.R. Kalidindi, E.C. Kumbur, "A transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane", *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (9) (2012), A1446-A1459
10. C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, Q. Luo, "Investigation on transfer of water and vanadium ion across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery", *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 890-897.
11. T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, "Water transfer behaviour across cation Exchange membranes in the vanadium redox battery", *Journal of Membrane Science*, 222 (2003), 235-247.
12. Q.T Luo, H. M. Zhang, J. Chen P Qian, Y Zhai, "Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications" *J.Membr. Sci* 311(2008)98-113.

13. M. Skyllas-Kazaco, M. Kazacos, "State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery" J. Power Sources 196(2011)8822-8827.

5 Abbreviazioni ed acronimi

SOC	State of Charge- Stato di carica.
OCV	Open Circuit Potential – potenziale a circuito aperto.
DOD	Degree of Discharge.
CCV	Closed Circuit Potential.
CCCV	Constant Current-Constant Potential.

Allegato- Curriculum Università di Camerino (UNICAM)

Personale

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

Esperienze del Gruppo di Ricerca

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

Strumentazioni di laboratorio

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

Pubblicazioni ultimi cinque anni

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

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