



Ricerca di Sistema elettrico

1.

Studi di base sulla fattibilità di batterie a flusso a elevata capacità specifica basate sulla chimica delle batterie al litio

S. Calcaterra, R. Tossici, F. Nobili, R. Marassi



STUDI DI BASE SULLA FATTIBILITÀ DI BATTERIE A FLUSSO A ELEVATA CAPACITÀ SPECIFICA BASATE SULLA CHIMICA DELLE BATTERIE AL LITIO

S. Calcaterra, R. Tossici, F. Nobili, R. 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: Realizzazione e prova di prototipi di celle a flusso

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 PREPARAZIONE DELLE SOSPENSIONI.....	6
2.2 CELLE DI MISURA E RISULTATI SPERIMENTALI.....	6
3 CONCLUSIONI.....	10
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	10
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	11
ALLEGATO- CURRICULUM UNIVERSITÀ DI CAMERINO.....	12

Sommario

Nel quadro delle ricerche sulle batterie a flusso hanno recentemente acquistato rilevante importanza nuovi approcci volti a superare le limitazioni delle batterie redox a flusso classiche, tipo Vanadio/Vanadio, Zinco/Bromo tanto per citarne alcune, che pur essendo in qualche caso commercializzate, soffrono di alcune limitazioni non banali. I principali problemi sono essenzialmente: (i) operazione in ambiente acquoso con i conseguenti limiti dovuti alla limitata finestra di stabilità elettrochimica; (ii) solubilità delle coppie redox (1.5-2 M per la cella Vanadio/Vanadio) che limita l'energia specifica e (iii) costi, selettività e stabilità delle membrane necessarie per separare i compartimenti, anodico e catodico, per evitare il contatto diretto dei reattivi.

In questo contesto sono stati proposti diversi approcci. Ad esempio per superare le limitazioni di potenziale accessibile in soluzioni acquose, Goodenough et al. [1] hanno proposto l'uso di litio metallico in solvente organico come anodo accoppiato con una soluzione acquosa di sali di ferro. Il separatore è una ceramica conduttrice di ioni litio.

Approcci alternativi sono stati inizialmente proposti da Chiang et al. [2, 3] utilizzando elettroliti contenenti particelle elettroattive costituite da composti utilizzati in batterie al Litio-ione classiche (LTO, LFP etc.) sospese in un elettrolita contenente ioni litio. Le sospensioni, contenute in opportuni recipienti esterni, sono fatte circolare mediante pompe peristaltiche in un reattore in cui anodo e catodo sono separati da una membrana tipo Celgard di comune utilizzo nelle batterie Litio-ione. I componenti attivi formano uno slurry in cui la conduzione elettronica è assicurata da particelle di carbone ad elevata area superficiale (type Ketjen black) che garantisce un network di percolazione per gli elettroni realizzando un collettore di corrente diffuso in tutta la sospensione. Le sospensioni hanno caratteristiche di fluidi non-newtoniani ed il sistema è conosciuto in letteratura con l'acronimo SSFC (Semi-Solid Flow Cell). In recenti pubblicazioni è stata dimostrata la possibilità di ottenere densità di energia dieci volte più alte delle batterie a flusso classiche [4, 5].

Il presente rapporto descrive le ricerche preliminari condotte, sia a livello di documentazione che dal punto di vista strumentale, per la realizzazione e test di SSFC basate su anodi di LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) e TiO_2 . I risultati ottenuti dimostrano che questo tipo di celle sono fattibili, ma che, sia a livello di cella sperimentale che di formulazione delle sospensioni, i problemi da superare richiedono ulteriori approfondimenti.

1 Introduzione

Le celle redox basate sul concetto di reattivi in sospensione semi-solidi (SSFC) [1-5] sono state descritte in letteratura a partire dal 2011 e sono da considerare come sistemi giovani se confrontati con le celle sviluppate dalla NASA fin dal 1975 [6] o con la cella Vanadio/Vanadio il cui brevetto risale al 1986 [7]. La motivazione di base per lo sviluppo di questo tipo di celle a flusso, del tutto analoghe come struttura alle celle classiche, risiede nelle limitazioni proprie delle celle che utilizzano soluzioni acquose. Le limitazioni sono essenzialmente legate sia al fatto che il solvente acquoso è compatibile solamente con chimiche a bassa densità di energia a causa del limite imposto dall'intervallo di stabilità del solvente (circa 1.5 V) e sia alle basse concentrazioni, a causa di problemi di solubilità, delle coppie redox utilizzate (tipicamente nell'intervallo 1-2 M). Il tutto si traduce in potenze specifiche dell'ordine di circa 40 WhL⁻¹. Questo determina la necessità di utilizzare serbatoi molto grandi con conseguente necessità di pompare elevati volumi con elevate perdite meccaniche che riducono l'efficienza. Altro problema non banale è legato ai costi ed alla selettività delle membrane tipo Nafion necessarie per separare i compartimenti anodico e catodico nelle celle elettrolitiche.

Nelle celle a flusso semi-solido (SSFC) i componenti attivi sperimentati sono gli stessi utilizzati nelle batterie al litio: LiCoO₂, LiFePO₄, LiMnO₂ al catodo e grafite, Si o Li₄Ti₅O₁₂ all'anodo [2-5]. Le varie combinazioni permettono di ottenere potenziali di cella nell'intorno o superiori ai 3 V. I vari composti sono utilizzati sotto forma di particelle disperse in un solvente organico dello stesso tipo di quello utilizzato nelle batterie al litio (EC-DMC ad esempio) in presenza di una sale di litio (LiPF₆ 1 M). La sospensione contiene inoltre come componente essenziale un carbone attivo ad elevata area superficiale (tipo Ketjen black) che forma un network conduttivo agendo da collettore di corrente diffuso in tutta la sospensione. Il separatore è lo stesso utilizzato nelle batterie al litio i.e. Celgard o simile di costo molto basso se paragonato al Nafion utilizzato nelle celle acquose. Il funzionamento della cella dipende in modo sostanziale dalle proprietà fisiche della sospensione che, ove propriamente formulata, si comporta come un fluido non-newtoniano dove dominano due fenomeni legati all'aggregazione di nano-particelle: (1) aggregazione di cluster limitato dalla diffusione di nano-particelle presenti a bassi livelli di frazione di volume per produrre un network conduttivo di percolazione e (2) aggregazione al livello micrometrico di particelle attive. Poiché l'aggregazione delle particelle a livello nanometrico è di tipo colloidale, in soluzioni ad elevata concentrazioni ionica dominano le forze di attrazioni tipo London-Van der Waals [2] ed il risultato è un comportamento tipo "hit and stick" che forma un network di tipo frattale conduttivo su cui può avvenire trasferimento di carica con trasferimento di elettroni da/al collettore. Il network conduttivo svolge anche una seconda funzione: stabilizza le particelle più grandi impedendo/minimizzando la tendenza a separarsi e precipitare. La stabilità delle sospensioni è stata dimostrata per concentrazioni di materiale attivo dell'ordine del 50%. In termini di molarità questo si traduce in concentrazioni di litio che può essere reversibilmente intercalato/de-intercalato dell'ordine di 51.2 M per LiCoO₂, 22.8 M per LiFePO₄ e 87 M per Li₄TiO₁₂ realizzando sistemi con densità di energia volumetrica 5-10 volte maggiore di quelle realizzabili in soluzioni acquose [2]. La combinazione di alti potenziali e di alte capacità permette di ottenere densità di energia teoriche dell'ordine di 397 Wh L⁻¹ per la coppia LiCoO₂-Li₄TiO₁₂, 615 Wh L⁻¹ per la coppia LiCoO₂-grafite Wh L⁻¹ contro il limite di 40 Wh L⁻¹ della redox Vanadio/Vanadio. A questi livelli di densità di energia si possono immaginare applicazioni anche al livello di mobilità elettrica. In questo caso si potrebbe utilizzare un sistema a quattro serbatoi, due dei quali contengono le sospensioni cariche mentre nei secondi sono immagazzinate le sospensioni scariche riducendo il rifornimento ad un semplice riempimento/svuotamento dei serbatoi.

Misure di impedenza hanno dimostrato che la conducibilità elettronica è circa 100 volte inferiore alla conducibilità ionica. Questo indica che lo stadio lento che limita le prestazioni è la conducibilità elettronica. Le sospensioni sono viscosi e pertanto le perdite meccaniche di pompaggio sono relativamente elevate. Per questa ragione sono stati messi a punto sistemi di funzionamento che prevedono pompaggio continuo od intermittente. Nella modalità di pompaggio continuo solo la parte di sospensione contenuta nella cella viene elettrolizzata parzialmente in sulla base del tempo di permanenza. Nella modalità intermittente la

sospensione contenuta nella cella viene completamente elettrolizzata e poi sostituita con sospensione fresca riprendendo il ciclo [2, 4].

In questo quadro è stato svolto un lavoro esplorativo sulle potenziali possibilità offerte da questo tipo di sistemi che si presentano come molto promettenti ma, allo stesso tempo, richiedono per la messa a punto un intenso lavoro sia sul tipo di cella e, soprattutto, sulla formulazione delle sospensioni. Queste condizionano fortemente il risultato finale come dimostrano lavori molto recenti [8-10].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Il lavoro svolto, da considerarsi largamente preliminare visto il tempo limitato a disposizione e la complessità dei sistemi, sarà descritto in due paragrafi separati. Nel primo paragrafo sono illustrate le modalità di preparazione delle sospensioni. Il secondo descrive il lavoro svolto per la preparazione e costruzione della cella sperimentale e le prove preliminari effettuate.

2.1 Preparazione delle sospensioni

La preparazione delle sospensioni è un compito molto delicato perché è necessario ottimizzare le quantità relative dei vari componenti per ottenere un fluido con proprietà ottimali di aggregazione e avente la minore resistenza elettrica possibile.

In pratica si è proceduto in due modi:

1. Mescolamento meccanico dei componenti secchi all'interno del dry-box utilizzando un omogeneizzatore (IKA Werke Staufen Germany) munito di palline di vetro operato per tre ore con step da dieci minuti alla velocità di 4 rpm aggiungendo progressivamente l'elettrolita. Alla fine del processo la sospensione appare omogenea, ma mostra una spiccata tendenza alla precipitazione del materiale attivo.
2. I componenti sono stati mescolati a secco in mortaio per trenta minuti, trattati in mulino a palle per tre ore a 500 rpm con 20 palline di agata e successivamente seccati sotto vuoto per una notte. In dry-box la miscela seccata è stata addizionata con l'elettrolita e agitata con ancorina magnetica per due ore.

Sino ad ora sono state preparate due tipi di sospensione con le seguenti composizioni:

- a) LiFePO_4 + Ketjen black EC 300J + EC-DMC (1:1) 1 M LiPF_6 26:0.8:73.2 % in volume.
- b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ + Ketjen black EC 300J + EC-DMC (1:1) 1 M LiPF_6 15.56:2.04:82.4 % in volume.

Nessun tipo di caratterizzazione fisica è stata effettuata sulle sospensioni.

2.2 Celle di misura e risultati sperimentali

Come esposto nell'introduzione, il sistema può essere studiato in modalità intermittente. In questo caso solo la sospensione contenuta nella cella è elettrolizzata. In linea di principio questo può essere fatto con lo stesso tipo di cella che viene utilizzata per lo studio delle celle Litio-ione classiche. Gli elettrodi solidi sono sostituiti con uno strato sottile di sospensione a diretto contatto con il separatore utilizzando litio metallico come contro-elettrodo ove si voglia studiare un solo componente (anodo o catodo). Una cella di questo tipo è mostrata in Fig. 1.

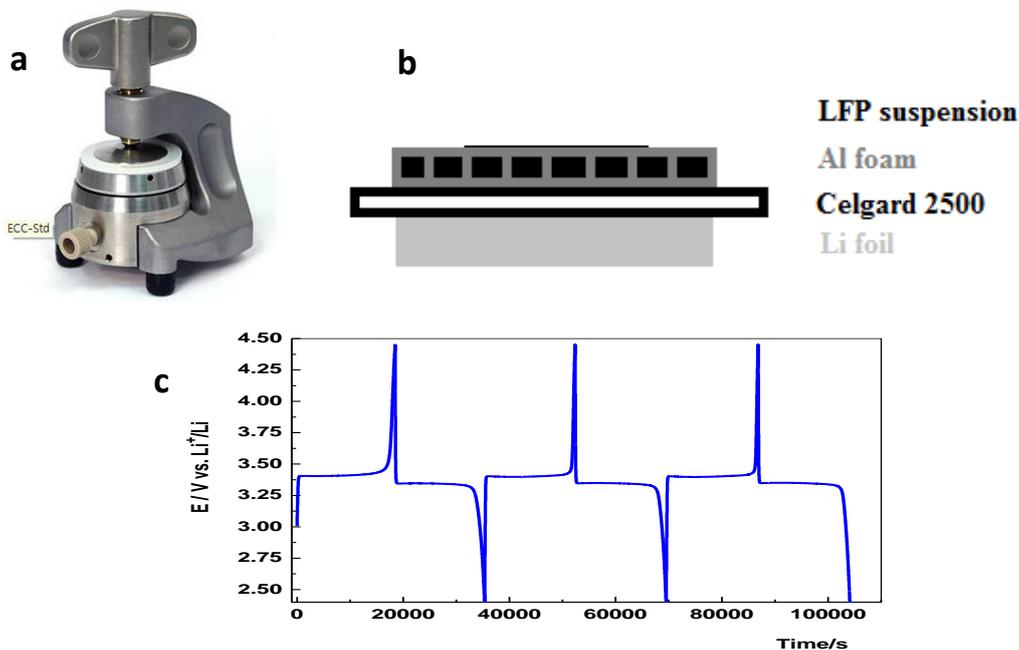


Figura 1. (a) Cella tipo E-Cell; (b) sistemazione interna stack elettrodi; (c) curve galvanostatiche di carica e scarica.

La cella E-cell in Fig. 1a è commerciale. La sospensione è assorbita su una spugna di Al e separata dal contro-elettrodo da Celgard 2500 (Fig. 1b). La Fig. 1c mostra i profili di carica e scarica relativi ad una sospensione contenete LiFePO_4 - Ketjen black - EC-DMC (1:1) 1 M LiPF_6 (26 % - 0.8 % - 73.2 % volume) a C/10 che hanno la forma prevista per una catodo di LiFePO_4 . Il potenziale dei plateau è più basso di quello prevedibile teoricamente e la loro separazione è più alta. Questo indica la presenza di caduta ohmica. Un calcolo della capacità mostra che solo circa il 60 % del materiale attivo è elettrolizzato (circa 90 mAhg^{-1} verso una capacità teorica di 150 mAhg^{-1}). Con il proseguire dell'esperimento la capacità diminuisce progressivamente indicando un'apparente perdita di materiale attivo che in realtà corrisponde ad una separazione delle particelle attive ed ad un non ottimale funzionamento del network conduttivo. L'esperimento dimostra che il sistema funziona e che richiede un ulteriore lavoro di ottimizzazione sia sulla formulazione della sospensione che sui metodi di preparazione della stessa che, nel caso in oggetto è stata effettuata per semplice mescolamento dei componenti solidi nel solvente e successiva agitazione.

La Figura 2 mostra le singole componenti della cella a flusso. La cella è simile a quella descritta nel Rif. 4. Le sospensioni, preparate in dry-box, arrivano ed escono dai compartimenti a e b attraverso i fori praticati nei collettori e piatti (c-d) di Teflon. Lo spessore del teflon con cui sono costruiti i compartimenti a e b è dell'ordine di 0.5 mm. Questo corrisponde al cammino massimo che devono percorrere gli elettroni per raggiungere i collettori.

Come spiegato nell'introduzione lo step lento è la conduzione elettronica e di conseguenza, minore è lo spessore minore è la caduta ohmica. I piatti di acciaio, completamente isolati dalla parte attiva della cella, servono a comprimere, mediante bulloni passanti, i vari pezzi per assicurare la tenuta idraulica.

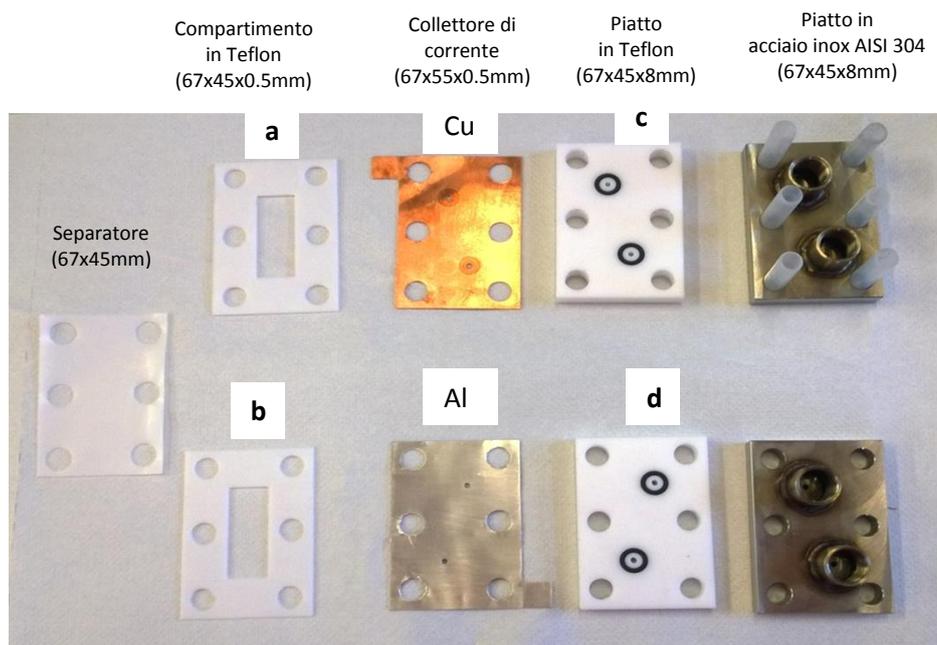


Figura 2. Componenti della cella a flusso singola.



Figura 3. Cella assemblata.



Figura 4. Cella assemblata e collegata alla pompa peristaltica.

La cella assemblata e collegata alla pompa (Watson Marlow 302) è mostrata in Fig. 4. I collettori di corrente sono in Al e Cu per il catodo e per l'anodo, rispettivamente.

La cella può essere facilmente adattata per utilizzare litio metallico come secondo elettrodo per studiare il comportamento di un composto catodico o anodico. In questo caso nella cavità (a) alloggia litio metallico, il collettore di corrente di Cu è sostituito da acciaio e la piastra di teflon (c) non presenta buchi passanti. La cella è assemblata in dry-box e chiusa collegando i tubi di andata e ritorno delle pompe peristaltiche ai contenitore delle sospensioni. In questo modo si impedisce ogni contatto delle sospensioni con l'atmosfera quando il tutto è rimosso dal dry-box e operato all'esterno.

La Figura 5 mostra una voltammogramma ciclico ottenuto in condizioni statiche con la cella mostrata in Figura 4 utilizzando una sospensione di $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in EC-DMC 1:1 1 M LiPF_6 . Lo spinello di titanio è stato utilizzato al posto del previsto TiO_2 perché il suo comportamento in sospensioni fluide è noto e pertanto può essere utilizzato per testare sia la preparazione delle sospensioni che l'hardware. Come si può vedere dalla figura lo spinello si riduce e si ri-ossida. La forma delle curve e l'elevata separazione dei potenziali di picco anodico e catodico indicano che si è in presenza di una elevata resistenza. Questo è confermato dalle curve di carica e scarica galvanostatiche mostrate Figura 6 ottenute nelle stesse condizioni sperimentali. La prima scarica si esaurisce per raggiungimento del potenziale di cut-off quando solo il 50 % del contenuto di composto attivo è stato ridotto. Per questa ragione nel seguente/i cicli di carica è raggiunto il potenziale di cut-off superiore dopo che sono passati pochi mAh. La perdita di capacità è progressiva nei cicli successivi.

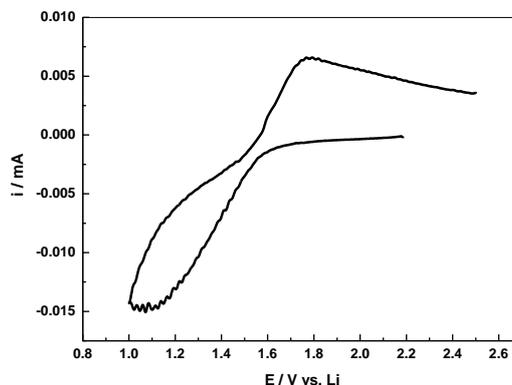


Figura 5. Curva di voltammetria ciclica, velocità di scansione 2 mVs^{-1} .

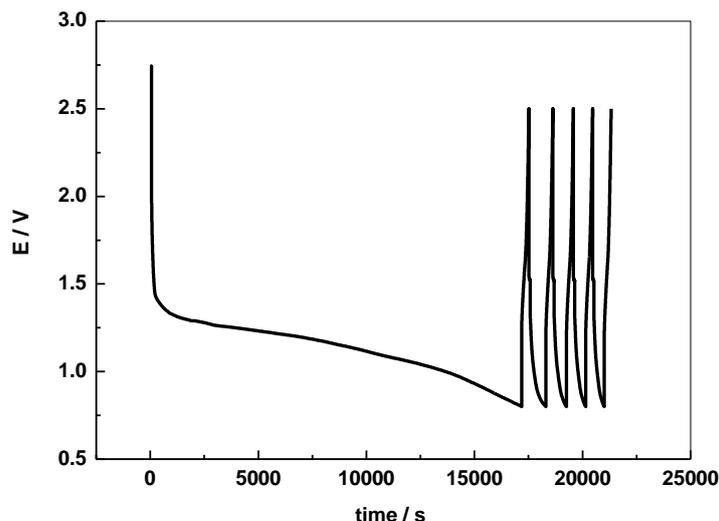


Figura 6. Curve di carica e scarica galvanostatiche. Densità di corrente 0.4 mA cm^{-2} .

L'esperimento dimostra che il sistema può funzionare. Le anomalie nel comportamento sono ascrivibili principalmente alla inadeguatezza della cella. Dal confronto dei risultati ottenuti con la E-cell e con la cella singola, a parte il differente composto esaminato, un possibile miglioramento della cella singola, in fase di costruzione, è l'introduzione di una spugna di alluminio al posto del collettore. Questo equivale ad aumentare di molto la superficie attiva del collettore, favorisce la conducibilità elettrica e diminuisce la tendenza della sospensione a separarsi a causa del suo intrappolamento nei pori della spugna.

3 Conclusioni

I risultati ottenuti dimostrano che il sistema è molto promettente e fattibile. Aree che necessitano di ulteriori miglioramenti per ottimizzare le risposte sono:

- a. Studi approfonditi sui metodi di preparazione delle sospensioni: composizione e metodologie di preparazione.
- b. Caratterizzazione delle proprietà elettriche e reologiche delle sospensioni.
- c. Miglioramento della geometria della cella singola ed introduzione nella stessa di collettori di corrente ad elevata area superficiale.

4 Riferimenti bibliografici

1. Y. Lu, J.B. Goodenough, "Rechargeable Alkali-ions Cathode flow-batteries", *J. Mater. Chem.*, 21 (2011), 10113-10117.
2. Y. M. Chiang, W. C. Carter, B. Ho, M. Duduta, "High Energy Density RedoxFlow Device", Patent Application No. WO2009151639 a1, 2009.
3. M. Duduta, B. Ho, V.C. Wood, P. Limthongkul, V.E. Brunini, W.C. Carter, Y.M. Chiang, "Semi-Solid Lithium Rechargeable Flow Battery", *Advanced Energy Material*, 1 (2011), 511-516.
4. S. Hamelet, T. Tzdkis, J.B. Leriche, S. Saller, D. Larcher, S. Hamelet, P.L. Taberna, P. Simon, J.P. Tarascon, "Non-aqueous Li-based redox flow batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012), A1360-A1367.
5. S. Hamelet, D. Larcher, J.P. Tarascon, "Silicon based non-aqueous anolyte for Li redox flow batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013), A516-A520.

6. M. Bartolozzi, "Development of redox flow batteries. A historical bibliography", *J. Power Sour.*, 27 (1989), 219-234.
7. M. Skyllas-Kazacos, R.G. Robins, "All vanadium redox battery", US Patent No. 4,786,567, 1986.
8. L. Madec, M. Youssry, M. Cerbelaud, P. Soudan, D. Guyomard, B. Lestriez, "Electronic vs Ionic Limitations to Electrochemical Performance in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based Organic Suspensions for Lithium-Redox Flow Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014), A693-A699.
9. M. Youssry, L. Madec, P. Soudan, M. Cerbelaud, D. Guyomard, B. Lestriez, "Reversible Chemical delithiation/lithiation of LiFePO_4 : Towards a Redox Flow Lithium-ion Battery", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013), 1793-1797.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LTO	Lithium Titanate Oxide (Titanato di Litio, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
LFP	Lithium Iron Phosphate (Litio Ferro Fosfato, LiFePO_4)
SSFC	Semi-Solid Flow Cell (Cella a Flusso Semi-Solido)
EC	Ethylene Carbonate (Etilen Carbonato)
DMC	Dimethyl Carbonate (Dimetil Carbonato)
Cu	Copper (Rame)
Al	Alluminium (Alluminio)

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.