

# Ricerca di Sistema elettrico



## **Studio e caratterizzazione preliminare di materiali elettrodi innovativi per le batterie sodio ione: dalla sintesi alla validazione in semicella**

A. Aurora, F. Bozza, E. Borsella, P. Colucci, L. Della Seta,  
A. De Girolamo, M. Montanino, C. Paoletti e G. Sico

**LA1.14 STUDIO E CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DI MATERIALI ELETTRODICI INNOVATIVI PER LE BATTERIE SODIO IONE: DALLA SINTESI ALLA VALIDAZIONE IN SEMICELLA.**

C. Paoletti, F. Bozza, P. Colucci, E. Borsella, A. Aurora e M. Montanino (ENEA TERIN-PSU-ABI)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *Progetto Integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico*

Linea di attività: *1.14*

Responsabile del Progetto: Margherita, Moreno, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Claudia, Paoletti, ENEA

Mese inizio previsto: 1.1.2022

Mese inizio effettivo: 1.1.2022

Mese fine previsto: 30.6.2023

Mese fine effettivo: 30.6.2023

## Indice

1	RISULTATI ATTESI.....	3
2	RISULTATI OTTENUTI .....	4
3	PRODOTTI ATTESI .....	12
4	PRODOTTI SVILUPPATI .....	12
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI .....	14
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....	15
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....	16
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE .....	30
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE .....	11
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE.....	30

## 1 Risultati attesi

Le attività di ricerca della linea LA1.14 sono rivolte allo sviluppo e di materiali elettrodiici avanzati per le batterie sodio ione. A seguito di un'analisi dello stato dell'arte si sono studiati nuovi materiali da utilizzare sia per l'elettrodo catodico sia per l'elettrodo anodico. Inoltre, si sono affrontati alcuni degli aspetti più tecnologici legati alla produzione di stese elettrodeiche come, ad esempio, la formulazione di inchiostri più sostenibili perché a base acquosa.

### 1.1 Materiali Anodici

Le prestazioni della batteria assemblata con Hard Carbon si riterranno valide in seguito a:

-20 cicli di carica e scarica a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2V

-70 cicli di carica e scarica a 5  $C_{rate}$  diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

### 1.2 Materiali Catodici

MATERIALE CATODICO del tipo  $Na_x(Mg/K/Ca)_yNi_zMn_{(1-y-z)}O_2$  validato in semicella con vita utile >100 cicli e capacità specifica:

- nel range 2.1V – 4.1V Csp di ca. 100 mAh/g;
- nel range 1.5V – 4.5V Csp di 119 mAh/g

### 1.3 Manufacturing

PRODUZIONE ELETTRODI con due diverse metodologie validati in semi cella:

10 cicli di carica e scarica a C/10 e C/20

## 2 Risultati ottenuti

### 2.1 Materiali anodici

La sezione di questa linea di ricerca dedicata alla sintesi di materiale carbonioso di tipo Hard Carbon (HC) per l'impiego come materiale attivo negli anodi delle batterie a Sodio-Ione ha ottenuti i risultati previsti. Attraverso il processo di pirolisi, sono stati sintetizzati tre diversi campioni di HC, ciascuno sottoposto a tempi di pirolisi distinti: 2h, 3h e 5h. Questi campioni hanno fornito informazioni interessanti per il raggiungimento degli obiettivi prefissati nella proposta iniziale del progetto.

Di seguito, sono illustrati i grafici (da Figura 1 a Figura 12) risultanti dai test elettrochimici condotti per validare le proprietà e le prestazioni del materiale sintetizzato. Questi dati forniscono un'importante conferma sperimentale della formazione degli HC mediante la pirolisi della lignina, delineando chiaramente il loro potenziale applicativo nelle tecnologie delle batterie a Sodio-Ione.

Tutti gli HC sintetizzati mostrano un profilo di scarica e carica tipico di questi materiali, in cui è possibile identificare due fenomeni principali di inserzione dello ione Sodio. Sotto gli 0,1V l'inserzione è caratterizzata da un processo di assorbimento mentre sopra gli 0,1V da un processo di intercalazione. La capacità irreversibile è diversa per i tre campioni: ca. 300 mAh/g per gli HC3h, 500 mAh/g per gli HC2h e 400 mAh/g per gli HC5h. L'andamento della capacità in funzione dei cicli risulta per tutti i campioni abbastanza costante ma tendendo a diminuire dopo il decimo ciclo. I test a diversi  $C_{rate}$  hanno mostrato per tutti i campioni valori costanti e riproducibili anche dopo 70 cicli.

#### HC Pirolisi 3h

##### 20 cicli di carica e scarica a $C/10$ nell'intervallo 0.0V e 2.2V

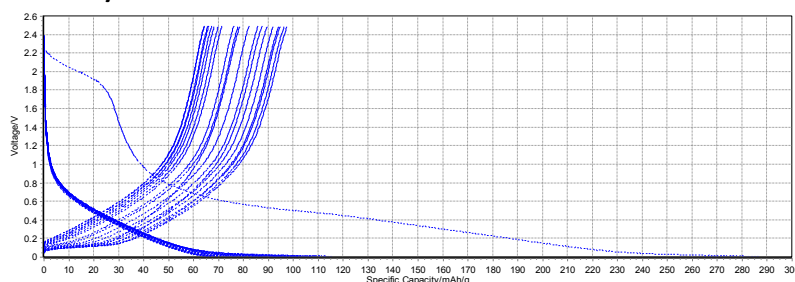


Figura 1: Cicli di carica e scarica dell'elettrodo preparato con HC 3h. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Ns. Velocità di carica-scarica:  $C/10$

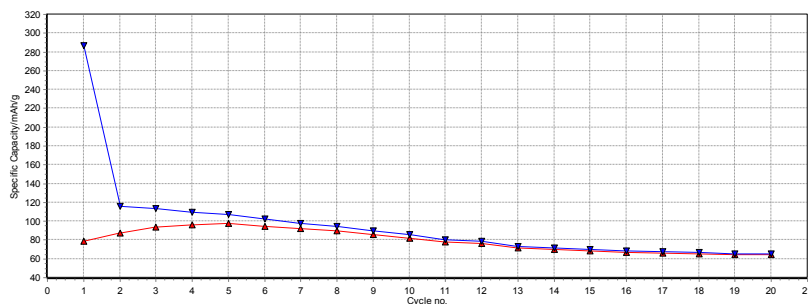


Figura 2: Andamento della capacità specifica dell'elettrodo preparato con HC 3h

##### 70 cicli di carica e scarica a 5 $C_{rate}$ diversi: $C/10$ , $C/5$ , $C$ , $2C$ , $3C$ , $5C$ e $10C$

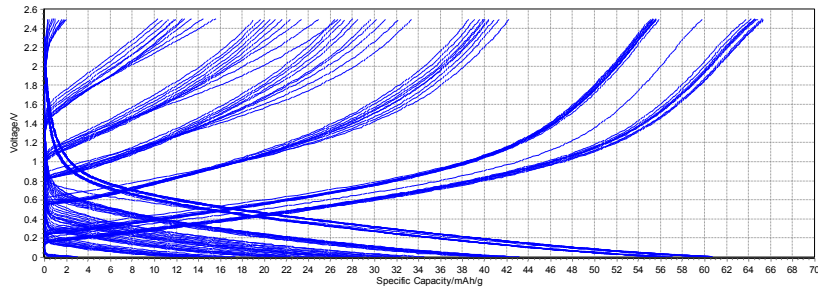


Figura 3: Cicli di carica e scarica dell'elettrodo preparato con HC 3h. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Ns. Velocità di carica-scarica: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

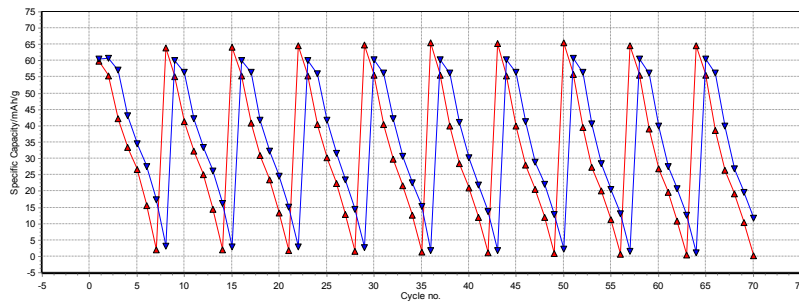


Figura 4: Andamento della capacità specifica dell'elettrodo preparato con HC 3h  
**HC Pirolisi 2h**  
 20 cicli di carica e scarica a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2V

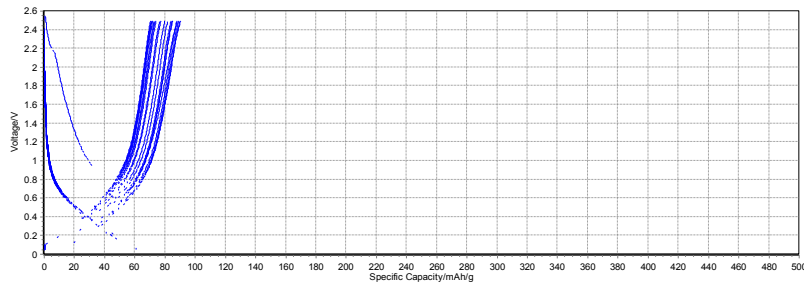


Figura 5: Cicli di carica e scarica dell'elettrodo preparato con HC 2h. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Ns. Velocità di carica-scarica: C/10

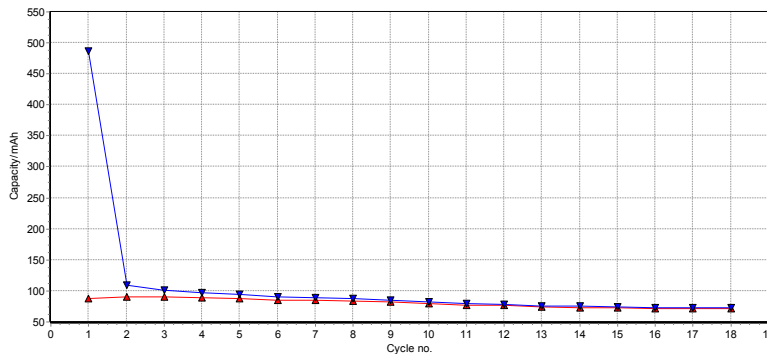


Figura 6: Andamento della capacità specifica dell'elettrodo preparato con HC 2h

**70 cicli di carica e scarica a 5 C-rate diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C**

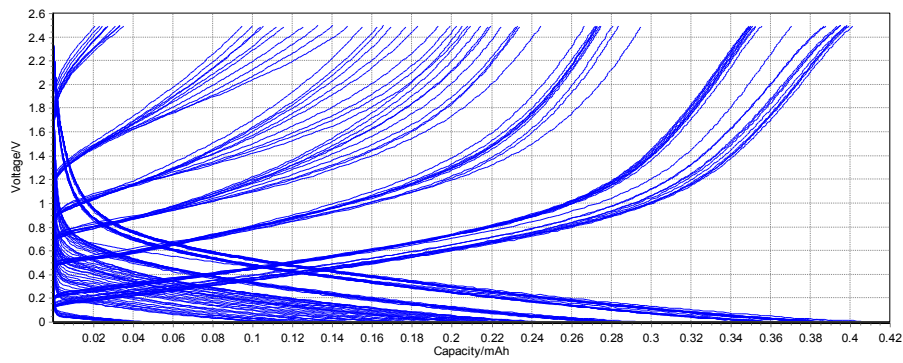


Figura 7: Cicli di carica e scarica dell'elettrodo preparato con HC 2h. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Ns. Velocità di carica-scarica: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

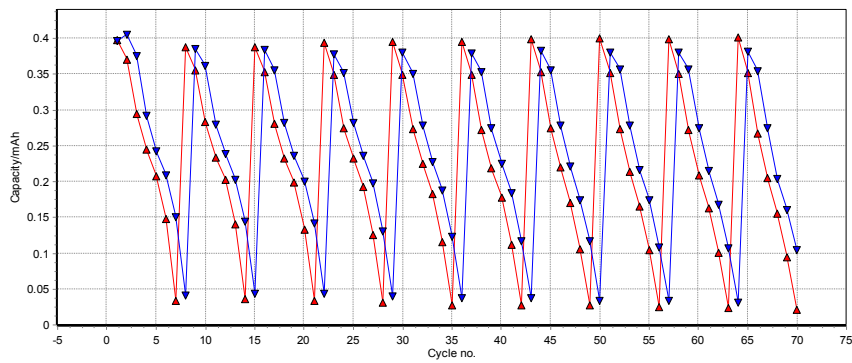


Figura 8: Andamento della capacità specifica dell'elettrodo preparato con HC 2h

### HC Pirolisi 5h

20 cicli di carica e scarica a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2V

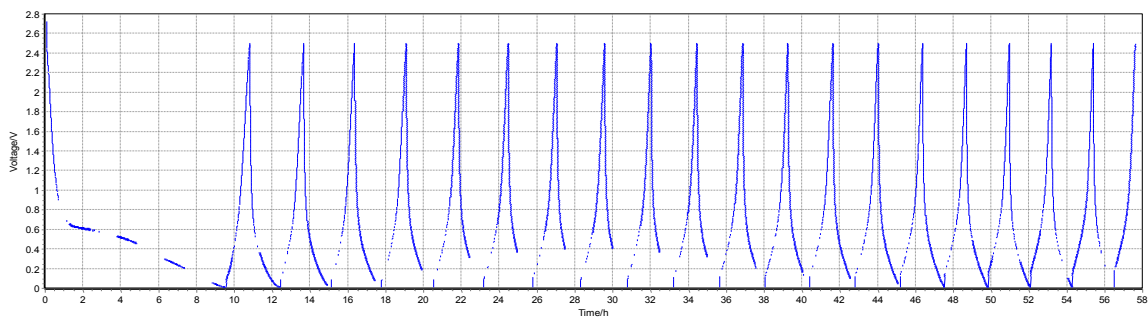


Figura 9: Cicli di carica e scarica dell'elettrodo preparato con HC 5h. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Ns. Velocità di carica-scarica: C/10

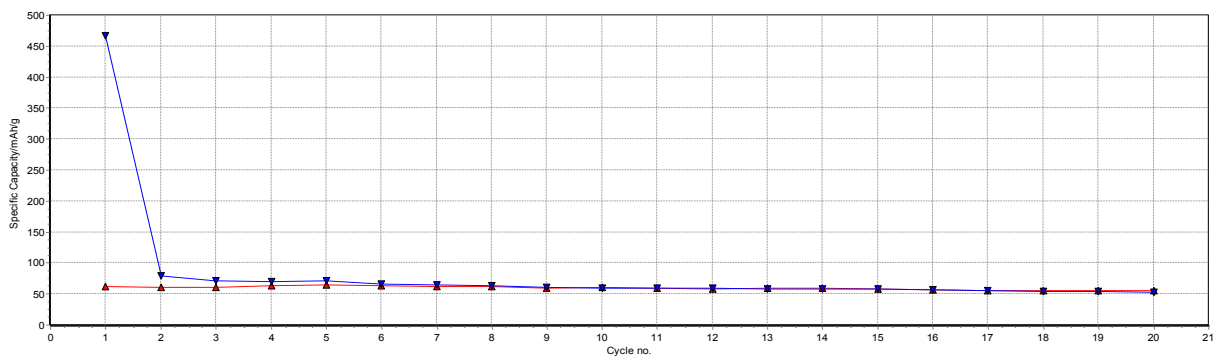


Figura 10: Andamento della capacità specifica dell'elettrodo preparato con HC 5h

## 70 cicli di carica e scarica a 5 C-rate diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

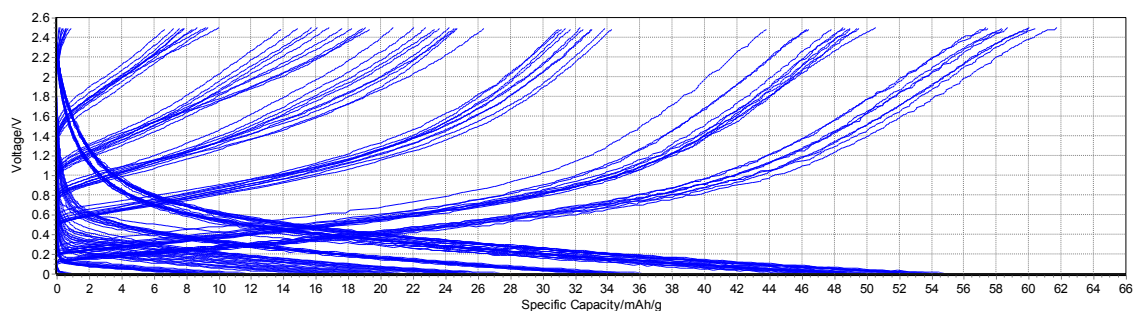


Figura 11: Cicli di carica e scarica dell'elettrodo preparato con HC 5h. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Ns. Velocità di carica-scarica: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

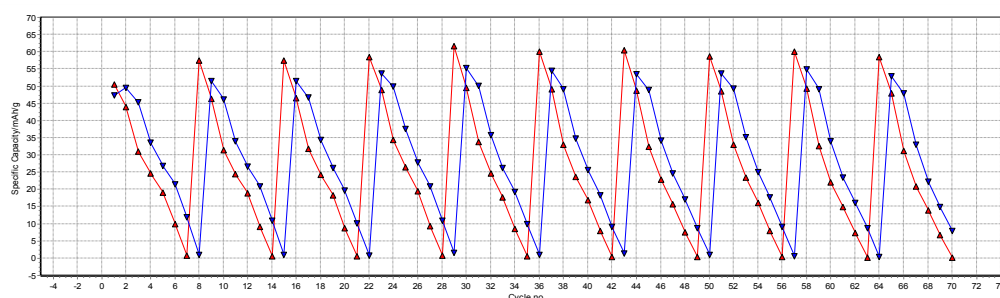


Figura 12: Andamento della capacità specifica dell'elettrodo preparato con HC 5h

## 2.2 Materiali catodici

Sono stati sintetizzati e caratterizzati 3 materiali, ovvero  $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ . I tre materiali sono stati sintetizzati col metodo a stato solido, ognuno dei quali ottenuto dalla calcinazione finale operata alle temperature di 900°C e 1050°C.

Di seguito sono riportati i risultati dei test elettrochimici effettuati per validare il materiale, tutte le misure sono state confrontate con un materiale di riferimento  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$

- ciclazioni galvanostatiche negli intervalli di voltaggio tra 2.1-4.1V e 1.5-4.5 V, ad un C rate di 0.1C per un totale di 100 cicli per valutare il comportamento elettrochimico.

Tra i materiali selezionati, NMgNMO\_900 ha un comportamento elettrochimico simile al materiale di riferimento. Se messe al confronto le ciclazioni galvanostatiche infatti (figure 1 e 2), il materiale selezionato mostra capacità specifiche leggermente più basse rispetto a quello di riferimento e stabilità ciclica simile. Al centesimo ciclo, nell'intervallo 2.1-4.1V il materiale NMgNMO\_900 mostra una capacità specifica di scarica di 89 mAh/g contro i 99 mAh/g di quello di riferimento, mentre nell'intervallo 1.5-4.5 mostra una capacità specifica di scarica di 109 mAh/g contro i 119 mAh/g di quello di riferimento.

Sebbene in termini assoluti le capacità specifiche fornite da NMgNMO\_900 siano leggermente più basse del materiale di riferimento, la maggiore reperibilità del magnesio rispetto al litio ed i costi più bassi rendono il magnesio un efficace sostituto del litio quale materiale capace di stabilizzare gli ossidi lamellari al sodio a base di nichel e manganese.

I materiali a base di Ca e K presentano prestazioni elettrochimiche inferiori al materiale di riferimento, soprattutto in termini di stabilità ciclica (vedi sezione dettaglio delle attività svolte)

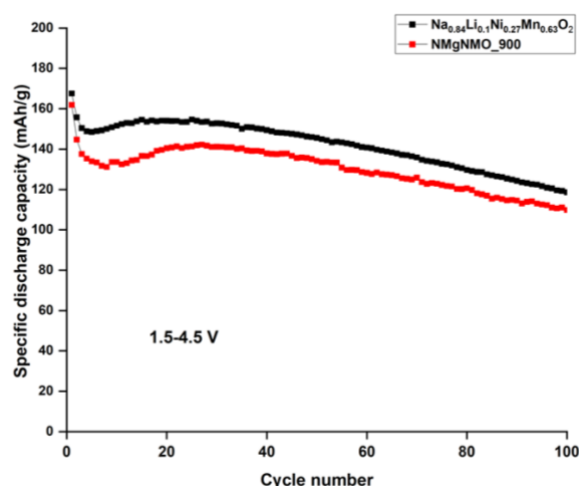


Fig. 1: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NMgNMO\_900 e Na<sub>0.84</sub>Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.63</sub>O<sub>2</sub> nell'intervallo 1.5-4.5 V

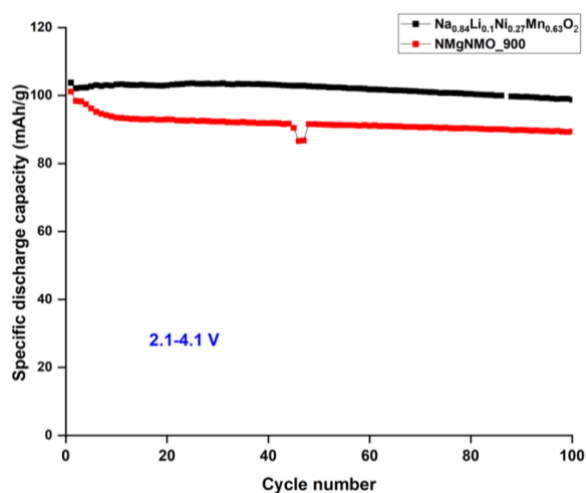


Fig. 2: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NMgNMO\_900 e Na<sub>0.84</sub>Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.27</sub>Mn<sub>0.63</sub>O<sub>2</sub> nell'intervallo 2.1-4.1 V

## 2.3 Manufacturing

### anodi

L'attività sulle polveri anodiche è stata incentrata sull'ottimizzazione di due polveri benchmark utilizzando la tecnica del *dr. Blade*. In particolare, si è lavorato sulla realizzazione di inchiostri a base acquosa di polveri Hard Carbon (BHC-300 e BHC-400), con l'utilizzo della CMC come binder. Le figure di seguito riportate mostrano i test galvanostatici più significativi effettuati sugli elettrodi a diverse velocità e a diverse formulazioni degli inchiostri montati su semicelle con contro-elettrodo di Na.

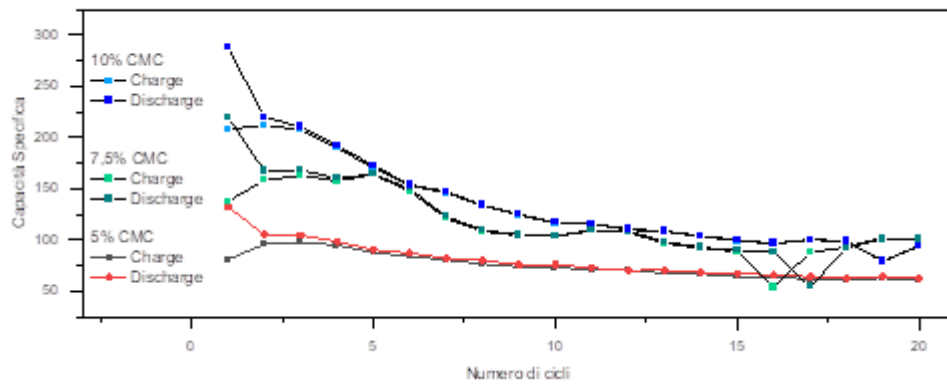


Figura 2: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con BHC-300 e diverse concentrazioni di CMC. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Na. Velocità di carica-scarica: C/10

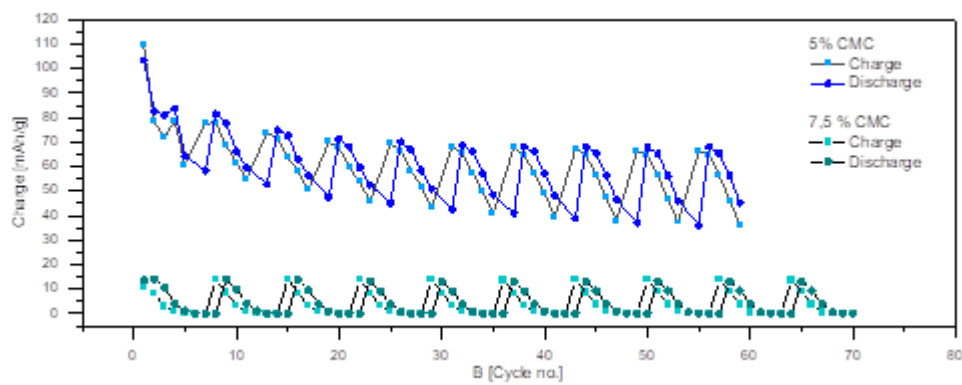


Figura 3: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con BHC-300 e diverse concentrazioni di CMC. I cicli di carica e scarica sono stati realizzati a diversi C rate. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Na. Velocità di carica-scarica: C/10-C/5-C-2C-3C

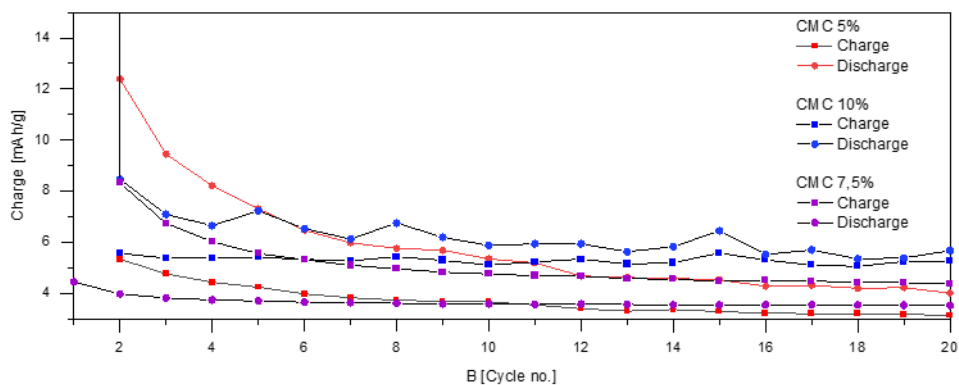


Figura 4: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con BHC-400 e diverse concentrazioni di CMC. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Na. Velocità di carica-scarica: C/10

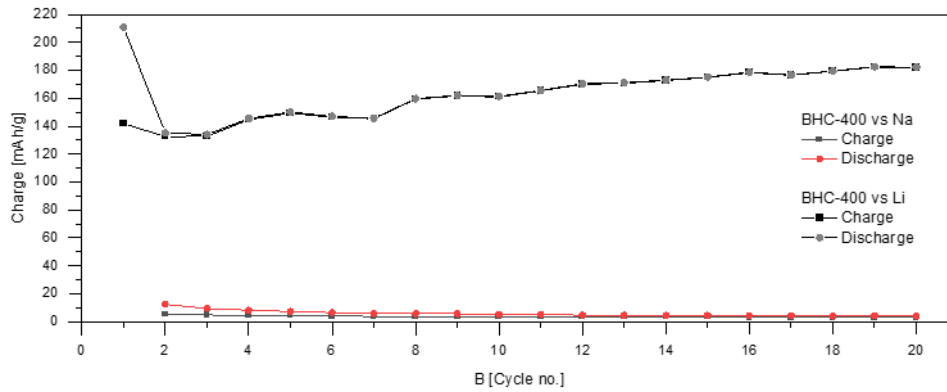


Figura 5: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con BHC-400 con 5% CMC. Range di V: 0.01 – 2.5 V vs Na. Velocità di carica-scarica: C/10. Riportato il confronto con semicelle montate vs Li e vs Na.

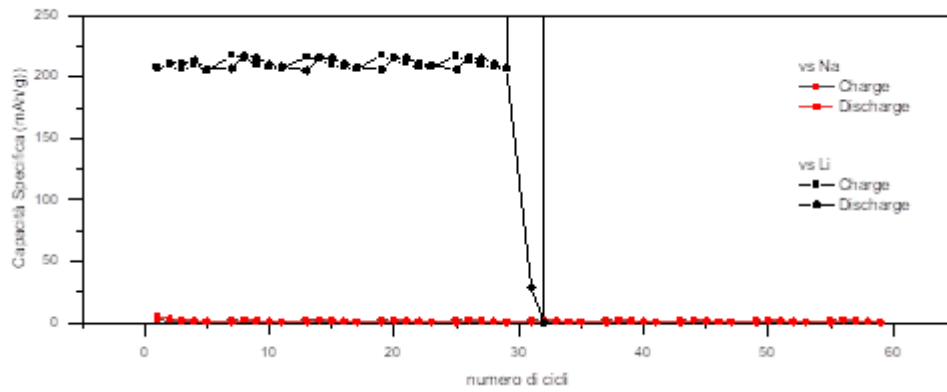


Figura 6: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati BHC-400 5% CMC: vs Li o vs Na. I cicli di carica e scarica sono stati realizzati a diversi C rate. Range di V: 0.01 – 2.5 V. Velocità di carica-scarica: C/10-C/5-C-2C-3C

### Catodi

L'attività sulle polveri catodiche commerciali si è basata sul test preliminare del materiale puro per definire un "bianco", senza interferenze di additivi conduttivi o leganti. Di seguito sono riportati i test galvanostatici sui materiali puri confrontando la qualità della miscelazione manuale con quella ottenuta per setacciatura.

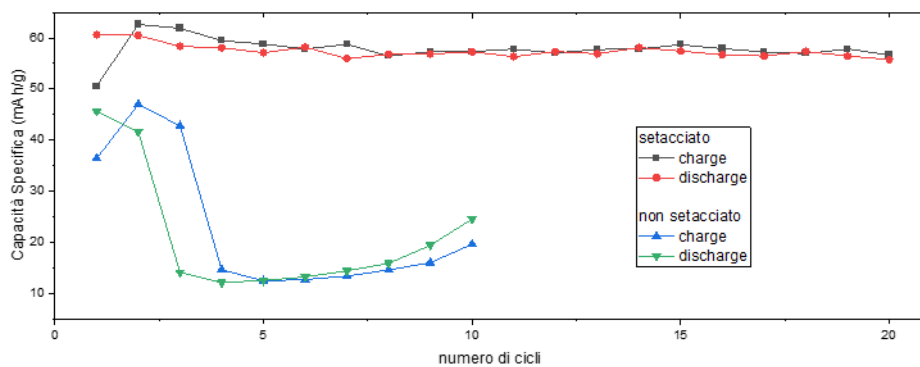


Figura 7: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con miscela di  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  e C (9:1 wt%) ottenuta con setacciatura o miscelazione manuale. Range di V: 2.5 – 3.8 V vs Na. Velocità di carica-scarica: C/10

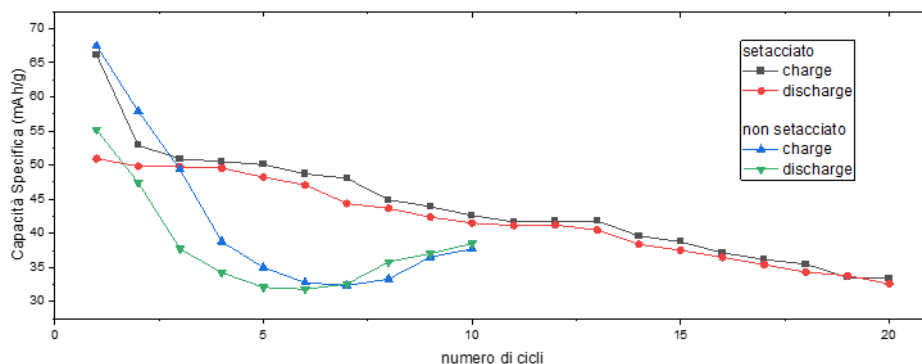


Figura 8: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con miscela di  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  e C (9:1 wt%) ottenuta con setacciatura o miscelazione manuale. Range di V: 2.5 – 3.8 V vs Ns. Velocità di carica-scarica: C/10

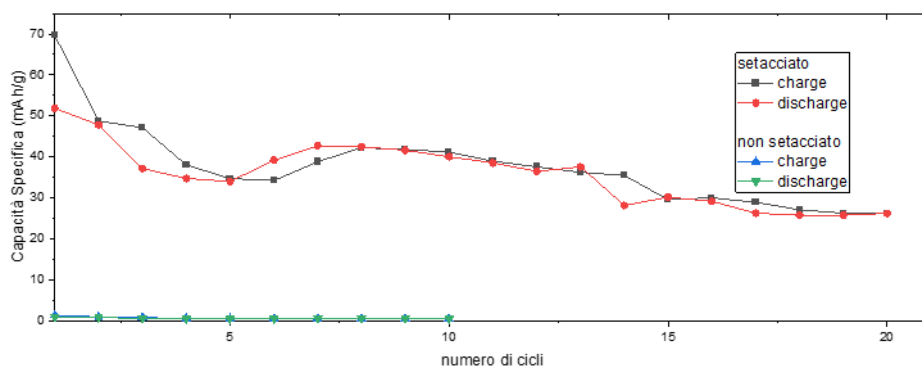


Figura 9: cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con miscela di  $\text{Na}(\text{NiFeMn})_{0.4}\text{O}_2$  e C (9:1 wt%) ottenuta con setacciatura o miscelazione manuale. Range di V: 2.5 – 3.8 V vs Ns. Velocità di carica-scarica: C/10

Usando  $\text{NaLiNiMnO}_2$  come materiale attivo sono stati preparati nastri catodi per stampa rotocalco, previa formulazione di opportuni inchiostri, usando come legante carbosimetil cellulosa e come conduttore elettrico carbone Super P. I catodi stampati rotocalco sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrochimico attraverso cicli di carica e scarica a C/10 in semicella verso Sodio (vedi Figura 9).

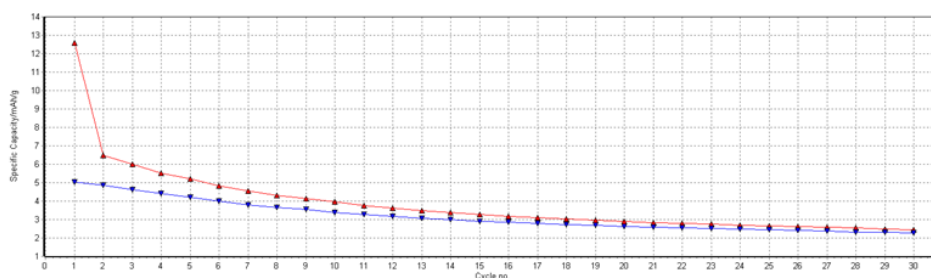


Figura 9: Cicli di carica e scarica a C/10 dell'elettrodo stampato a base di ossido misto di sodio

Nonostante l'ottima qualità di stampa ottenuta, le performance in dispositivo risultano basse. Ciò è probabilmente dovuto all'utilizzo di CMC e acqua che, modificando la forma del materiale attivo, diminuiscono la sua capacità. Ciononostante, l'alta omogeneità dello strato si traduce in una elevata stabilità dell'elettrodo nel tempo.

Per migliorare le prestazioni dello strato elettrodo il legante è stato sostituito con Polivinilidenfluoruro (PVDF) utilizzando come solvente Acetone e Dimetil solfossido. Tuttavia, con questo solvente la funzione legante del PVDF è stata inficiata, compromettendo la dispersione del materiale attivo e la stabilità degli inchiostri formulati. Nella prossima LA si proveranno solventi e/o leganti diversi.

## 3 Prodotti attesi

Lista dei prodotti hardware/software eventualmente attesi per la LA

### 3.1 Materiali anodici

Materiali attivi per elettrodi anodici

### 3.2 Materiali catodici

Materiali attivi per elettrodi catodici

### 3.3 Manufacturing

Stese Elettrodiche

## 4 Prodotti sviluppati

Lista dei prodotti hardware/software eventualmente sviluppati nella LA, illustrando, per il software, le modalità di accesso per gli utenti Materiali Anodici

Per lo sviluppo di anodi, sono state condotte quattro diverse sintesi alla stessa temperatura di 1100°C, mentre la durata della pirolisi è stata variata, testando intervalli di 1h, 2h, 3h e 5h:

- materiale carbonioso di tipo Hard Carbon 1 h (HC 1h)
- materiale carbonioso di tipo Hard Carbon 2h (HC 2h)
- materiale carbonioso di tipo Hard Carbon 3h (HC 2h)
- materiale carbonioso di tipo Hard carbon 5h (HC 2h)

### 4.1 Materiali Catodici

Sono stati sintetizzati e caratterizzati 3 materiali, ovvero  $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ . I tre materiali sono stati sintetizzati col metodo a stato solido, ognuno dei quali ottenuto dalla calcinazione finale operata alle temperature di 900°C e 1050°C.

Le caratterizzazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche saranno pertanto effettuate su sei diversi materiali:

- $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 900°C (NMgNMO\_900)
- $\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 900°C (NKNMO\_900)
- $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 900°C (NCaNMO\_900)
- $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 1050°C (NMgNMO\_1050)
- $\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 1050°C (NKNMO\_1050)
- $\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  calcinato a 1050°C (NCaNMO\_1050).

### 4.2 Manufacturing

Lista degli elettrodi:

#### **anodici**

- BHC-400 in solvente acquoso con CMC 5% su supporto di Al (*dr. Blade*)
- BHC-400 in solvente acquoso con CMC 5% su supporto di Cu (*dr. Blade*)
- BHC-400 in solvente acquoso con CMC 7,5 % su supporto di Al (*dr. Blade*)
- BHC-400 in solvente acquoso con CMC 7,5 % su supporto di Cu (*dr. Blade*)
- BHC-400 in solvente acquoso con CMC 10 % su supporto di Al (*dr. Blade*)
- BHC-400 in solvente acquoso con CMC 10 % su supporto di Cu (*dr. Blade*)

- BHC-300 in solvente acquoso con CMC 5% su supporto di Al (*dr. Blade*)
- BHC-300 in solvente acquoso con CMC 5% su supporto di Cu (*dr. Blade*)
- BHC-300 in solvente acquoso con CMC 7,5 % su supporto di Al (*dr. Blade*)
- BHC-300 in solvente acquoso con CMC 7,5 % su supporto di Cu (*dr. Blade*)
- BHC-300 in solvente acquoso con CMC 10 % su supporto di Al (*dr. Blade*)
- BHC-300 in solvente acquoso con CMC 10 % su supporto di Cu (*dr. Blade*)

**Catodici** (*m.a.:Teflon:Carbone Super P*)

- $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$  (*m.a.*) su supporto di Al (*dr. Blade*); (*m.a.:Teflon:Carbone Super P*) non setacciato
- $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$  (*m.a.*) su supporto di Al (*dr. Blade*); (*m.a.:Teflon:Carbone Super P*) setacciato
- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3,44}$  (*m.a.*) su supporto di Al (*dr. Blade*); (*m.a.:Teflon:Carbone Super P*) non setacciato
- $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3,44}$  (*m.a.*) su supporto di Al (*dr. Blade*); (*m.a.:Teflon:Carbone Super P*) setacciato
- $\text{Na}(\text{FeNiMn})_{0,4}\text{MnO}_2$  (*m.a.*) su supporto di Al (*dr. Blade*); (*m.a.:Teflon:Carbone Super P*) non setacciato
- $\text{Na}(\text{FeNiMn})_{0,4}\text{MnO}_2$  (*m.a.*) su supporto di Al (*dr. Blade*); (*m.a.:Teflon:Carbone Super P*) setacciato
- $\text{NaLiNiMnO}_2$  (*m.a.*) su supporto di Al (*stampa rotocalco*); *m.a.: CMC: Super P con ball milling*
- $\text{NaLiNiMnO}_2$  (*m.a.*) su supporto di Al (*stampa rotocalco*); *m.a.: CMC: Super P senza ball milling*

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

### 5.1 *Materiali Anodici*

Non ci sono stati scostamenti nelle attività di ricerca

### 5.2 *Materiali Catodici*

Sono state effettuate tutte le sintesi e caratterizzazioni previste ed individuate un opportuno materiale con prestazioni elettrochimiche paragonabili a quello di riferimento.

### 5.3 *Manufacturing*

Anodi commerciali:

- Per quanto riguarda i materiali anodici, la necessità di massimizzare la quantità del materiale attivo all'interno dell'inchiostro e la sostanziale efficacia del binder utilizzato ha consentito di rimandare lo studio di eventuali disperdenti ad un tempo successivo all'ottimizzazione dell'inchiostro di formulazione materiale attivo-carbone-CMC. La buona risposta elettrochimica delle polveri ha consentito di lavorare già fin dall'inizio con velocità C/10 e testare i materiali a velocità maggiori.

Anodi di sintesi:

- Quantità sintetizzate insufficienti per la realizzazione delle stese con tecnologia dr. Blade

Catodi commerciali:

- Ritardo nella consegna delle polveri benchmark per elettrodi catodici non ha consentito di sviluppare gli inchiostri
- Polveri commerciali con caratteristiche insoddisfacenti: necessità di prevedere trattamenti termici o condizioni di atmosfera particola per il loro trattamento
- Per motivi di tempo dovuti nei ritardi della fornitura e a causa delle scarse performance delle stese elettrochimiche non è stata effettuata la caratterizzazione in semicella a C/20.

Catodi di sintesi:

- Quantità sintetizzate insufficienti per la realizzazione delle stese con tecnologia dr. Blade

## 6 Sintesi delle attività svolte

### 6.1 Materiali anodici

Con la tecnica di pirolisi sottovuoto sono stati prodotti di Hard Carbon. Il precursore di carbonio è stato la lignina Alkali (Sigma-Aldrich), la temperatura di sintesi 1100°C e i tempi di pirolisi 1h, 2h, 3h e 5h. I materiali sono stati caratterizzati, assemblati in *coin cell* e testati per via elettrochimica.

### 6.2 Materiali catodici

Sono stati studiati il Ca, Mg e K quali elementi capaci di sostituire il litio nel composto di riferimento  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ . I tre materiali sono stati sintetizzati col metodo stato solido. Per valutare gli effetti delle condizioni di sintesi sulle caratteristiche elettrochimiche dei materiali, ogni materiale è stato calcinato alle temperature di 900°C e 1050°C.

Il materiale  $\text{Na}_{0.84}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  ha fornito prestazioni elettrochimiche simili al materiale di riferimento.

### 6.3 Manufacturing

Attraverso le tecniche di dr. Blade e stampa rotocalco sono state ottimizzati i parametri di processo per realizzare stese anodiche con hard carbon e stese catodiche con  $\text{NaLiNiMnO}_2$  come materiale attivo. Sono stati, inoltre, effettuati test preliminari di materiali catodici a base sola miscela meccanica di teflon e carbone Super P.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1 Materiali anodici

Il processo di pirolisi della lignina è stato condotto in un reattore specificamente progettato per tale scopo. Il reattore, di capacità 500 ml, è stato realizzato in Inconel presso l'officina dell'ENEA. Questo materiale è stato scelto per la sua capacità di sopportare alte pressioni, raggiungendo fino a 250 bar, e per le sue proprietà di resistenza a temperature elevate.

All'interno del reattore, la lignina kraft è stata collocata in un crogiolo di allumina posizionato sul fondo. Il riscaldamento del reattore è stato gestito con una rampa di temperatura di 10°C al minuto, fino a raggiungere la temperatura target di 1100°C. Questo controllo preciso della temperatura è stato possibile grazie a una termocoppia integrata, che ha monitorato continuamente la temperatura interna del reattore.

Il sistema del reattore includeva anche una serie di ingressi e uscite, oltre a un manometro per monitorare la pressione. La quantità iniziale di lignina kraft utilizzata per la sperimentazione era di 10 grammi, e il processo ha portato a una resa del 30%.

Durante la fase sperimentale, è stato altresì testato un reattore commerciale di 300 ml, prodotto dalla Parr, per la pirolisi della lignina in un tempo ridotto di un'ora. Tuttavia, questo tentativo non ha portato ai risultati attesi, poiché il prodotto finale era costituito principalmente da grafite, indicando che le condizioni di pirolisi non erano ottimali per la produzione di Hard Carbon.

Dopo la sintesi, i materiali HC ottenuti sono stati sottoposti a un'accurata caratterizzazione chimico fisica e morfologica per valutare le loro proprietà strutturali e chimiche. Questo passaggio è stato fondamentale per assicurare che i materiali rispettassero i requisiti necessari per applicazioni elettrochimiche. Per la caratterizzazione strutturale del materiale sono state effettuate misure di diffrazione tramite analisi raggi X per definire la distanza tra gli interpiani grafenici. I campioni ottenuti a 2h e 3 h mostrano valori simili e più alti di quello ottenuto per gli HC a 5h, che è molto simile al valore delle distanze interplanari della grafite. Per definire i valori di porosità e di area superficiale sono state effettuate tramite lo studio delle isoterme di adsorbimento e desorbimento, condotte alla temperatura dell'N<sub>2</sub> liquido con l'utilizzo dell'N<sub>2</sub> aumentando di un ora il tempo di pirolisi, il campione dimezza il valore dell'area superficiale specifica. Prolungandolo ulteriormente, invece, tale valore inizia nuovamente a risalire. I materiali mostrano una distribuzione dei pori piuttosto stretta, centrata su valori che vanno da 3,95 a 3,87 Å. L'andamento è decrescente con l'aumentare dei tempi di pirolisi. In tabella I sono riportati i valori ottenuti dalle analisi di caratterizzazione.

**TABELLA I – Valori parametri degli Hard Carbon sintetizzati**

HC	Distanza interplanare (nm)	Area superficiale (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diametro dei pori (Å)
2h	0,380	820	3,95
3h	0,376	459	3,90
5h	0,343	680	3,87

Per la caratterizzazione morfologica è stato usato un microscopio a Scansione Elettronica Tescan VEGA3 con sorgente LaB6 accoppiato con EDAX element per le misure EDX. In figura 1 sono riportate le immagini dei tre campioni di Hard Carbon ottenuti a 2h, 3h e 5h di tempo di pirolisi.

Le proprietà elettrochimiche degli HC sono state valutate tramite test in celle a bottone (CR2032). Il catodo è stato preparato mescolando con il mortaio polveri di HC e teflon in percentuali rispettivamente di 90% e 10% w/w. Il materiale così ottenuto è stato quindi calandrato fino a raggiungere uno spessore di circa 70 micron. Per l'assemblaggio della cella, fogli di lana di vetro (WATHMAN) sono stati usati come separatore, come elettrolita è stata usata una soluzione 1M di NaClO<sub>4</sub> (SIGMA ALDRICH) in propilene carbonato anidro (FLUKA).

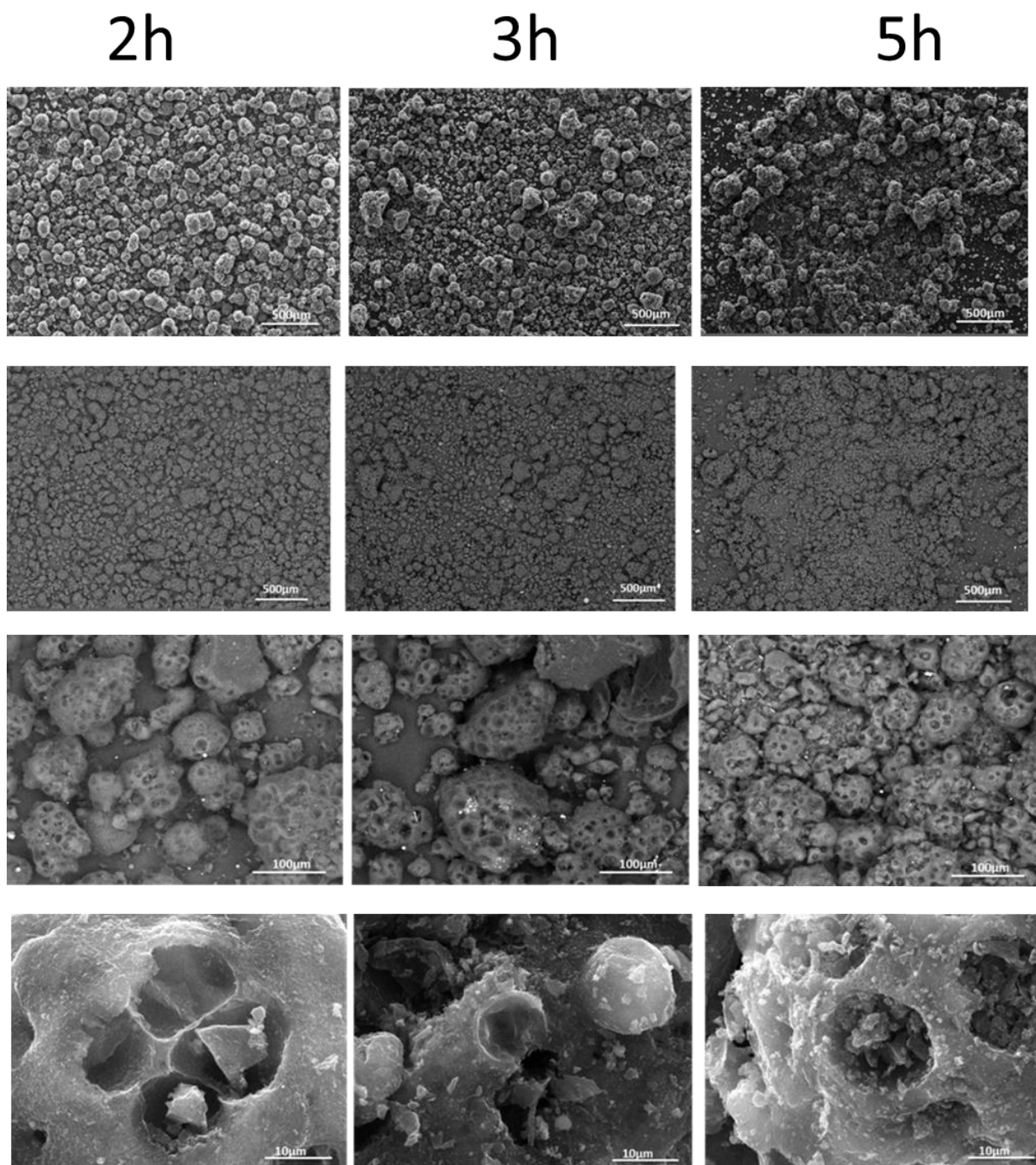


Figura 1: Immagini SEM dei 3 campioni di Hard Carbon a diverso ingrandimento

L'elettrodo negativo è stato realizzato calandrando il sodio metallico su un foglio di rame e punzonando elettrodi di 12mm di diametro.

La cella di tipo *coin cell* è realizzata sovrapponendo in un *coin case* rivestito di alluminio, di 20mm di diametro e 3.2 mm di spessore, un catodo di 10mm di diametro, 1 separatori di WATHMAN di 18mm di diametro imbevuti di soluzione elettrolitica, un anodo di sodio metallico di 12mm di diametro, lo spaziatore e molletta e successivamente sigillando la cella con un crimper idraulico.

La tensione  $V_{oc}$  a circuito aperto viene misurata ai capi della cella prima che questa venga inserita nel porta-campioni per essere sottoposta a cicli elettrochimici.

La procedura di ciclaggio è la seguente:

- 20 cicli di scarica e carica ad una corrente corrispondente a C/10 nell'intervallo 0.0V e 2.2
- 70 cicli di carica e scarica a 5  $C_{rate}$  diversi: C/10, C/5, C, 2C, 3C, 5C e 10C

Inizialmente sono stati acquistati HC 1kg di HC commerciali (HC400) dalla ditta MTI che sono stati caratterizzati con strumentazione e metodologia descritta precedentemente ma che sono risultati inadatti ai nostri scopi perché era evidente dai test di diffrattometria che si trattava di un materiale misto di grafite e hard carbon le cui caratteristiche chimico fisiche non permettevano di ottenere delle buone prestazioni in celle vs il Sodio. Si è reso necessario l'acquisto di un altro chilo di materiale carbonioso di tipo Hard Carbon (HC300) così da poter redigere una scheda tecnica di riferimento.

La campagna di sperimentale si è aperta con il primo campione di HC sintetizzato per pirolisi a 1100°C per 3 h. Il campione è stato inizialmente caratterizzato con un'analisi a raggi X e con tecnica BET dando la conferma che era possibile ottenere Hard Carbon attraverso la pirolisi sottovuoto a partire da lignina. Successivamente sono state effettuate altre due sintesi a tempi maggiori (5h) e minori (2h) per studiare come si modificavano i parametri caratteristici (distanziamento piani grafenici, porosità e area superficiale) e le prestazioni elettrochimiche degli HC.

## 7.2 Materiali Catodici

I dettagli delle procedure di sintesi e caratterizzazioni sono riportati nel Report Rds/PTR 2020 "Sintesi e caratterizzazione di diversi materiali della famiglia  $P_2-Na_xLi_yNi_zMn_{w-y-z}O$ ".

Nella sintesi allo stato solido dei materiali sono stati utilizzati come precursori il sodio carbonato  $Na_2CO_3$ , nichel acetato  $Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ , manganese acetato  $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ .

### Sintesi e proprietà elettrochimiche di NCaNMO

Nelle figure 1e 2 sono riportati i diffrattogrammi per le polveri di NCaNMO calcinate a 900°C e 1050 °C e dopo esposizione all'umidità atmosferica per 24 ore.

Sia le polveri calcinate a 900°C che a 1050 °C all'analisi XRD non si presentano come fase pure, ma parte del Ca è segregato sottoforma di  $Ca_2MnO_4$ , fase elettrochimicamente non attiva. L'esposizione all'umidità atmosferica non influisce sulla composizione delle polveri. Il metodo di sintesi adottato pertanto non permette di ottenere la fase pura delle polveri di NCaNMO. La presenza di Ca segregato avrà verosimilmente conseguenze negative sulle prestazioni elettrochimiche del materiale

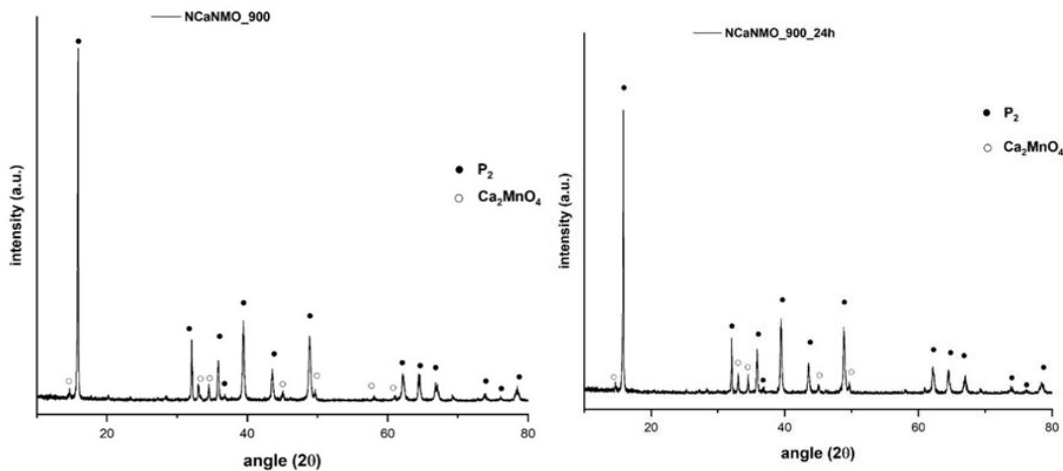


Fig. 1: diffrattogramma delle polveri di NCaNMO\_900 e diffrattogramma delle polveri di NCaNMO\_900 esposte all'umidità atmosferica per 24 ore

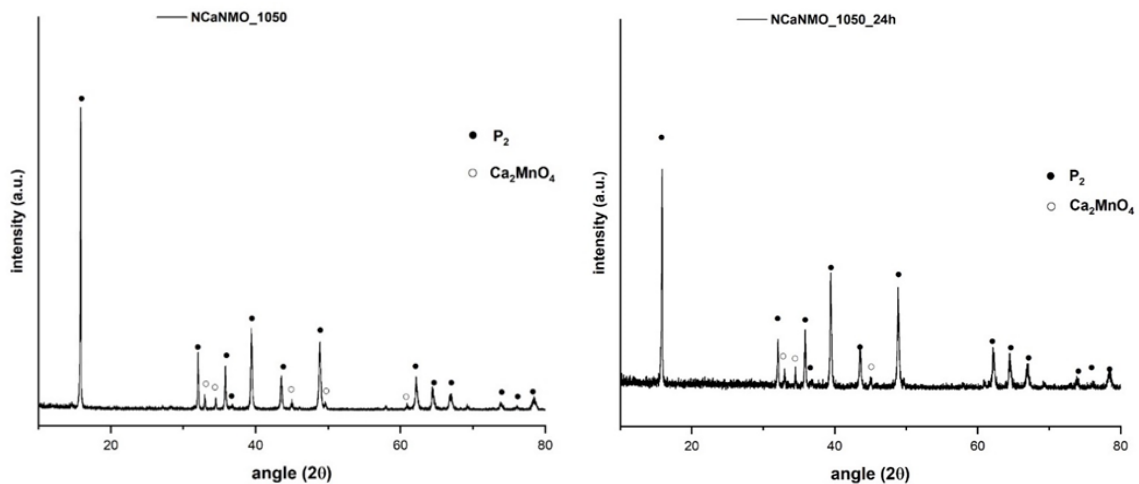


Fig. 2: diffrattogramma delle polveri di NCaNMO\_1050 e diffrattogramma delle polveri di NCaNMO\_900 esposte all'umidità atmosferica per 24 ore

Nelle figure 3-6 sono riportate le immagini SEM delle polveri sintetizzate: le polveri calcinate a 900°C hanno una dimensione tra 1µm e 2 µm, mentre le polveri calcinate a 1050°C hanno una dimensione tra 2µm e 4 µm.

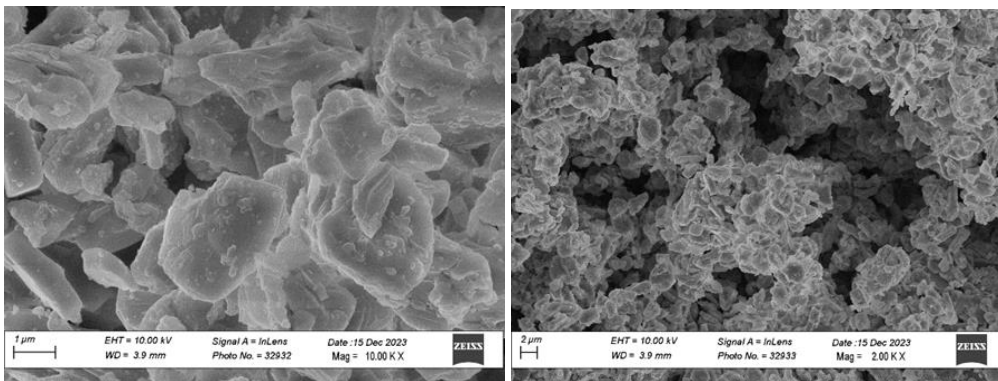


Fig 3 e 4: immagini SEM della polvere NCaNMO\_900

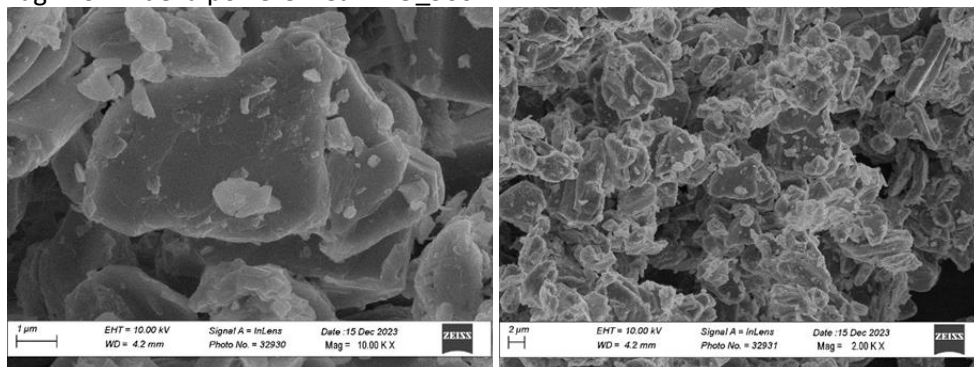


Fig. 5 e 6: immagini SEM della polvere NCaNMO\_1050

Le proprietà elettrochimiche dei materiali sono state valutate tramite ciclazioni galvanostatiche (figure 7-10). Per le polveri NCaNMO\_900 e NCaNMO\_1050 sono state condotte ciclazioni galvanostatiche ad un C rate di 14.2mA/g negli intervalli di voltaggio tra 2.1-4.1V e 1.5-4.5V.

Le polveri così testate non hanno mostrato proprietà elettrochimiche soddisfacenti. Nell'intervallo 2.1-4.1 V, nei primi 15 cicli si osserva una drastica riduzione delle capacità, per poi assestarsi fino al centesimo ciclo a valori intorno ai 70mAh/g, valori inferiori a quelli ottenuti per il materiale di riferimento  $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$  (capacità di scarica al centesimo ciclo 99mAh/g).

Nell'intervallo 1.5-4.5V si osserva invece per entrambi i casi una drastica riduzione delle capacità dopo i primi 20 cicli, fino ad ottenere capacità di scarica intorno agli 80 mAh/g al centesimo ciclo. Anche in questo caso le prestazioni risultano ben al di sotto di quelle del materiale di riferimento (capacità di scarica 119mAh/g al centesimo ciclo).

Le scarse prestazioni elettrochimiche sono dovute probabilmente alla presenza di seconde fasi ricche di Ca nelle polveri. Metodi alternativi di sintesi (sol-gel, flame spray) potranno essere presi in considerazione per la sintesi di fasi pure.

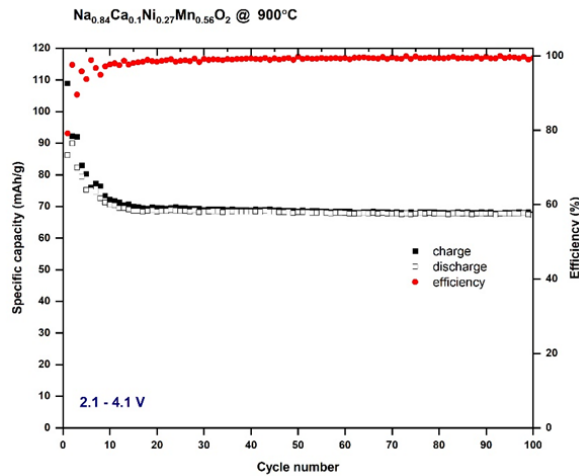


Fig. 7: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NCaNMO\_900 nell'intervallo 2.1-4.1 V

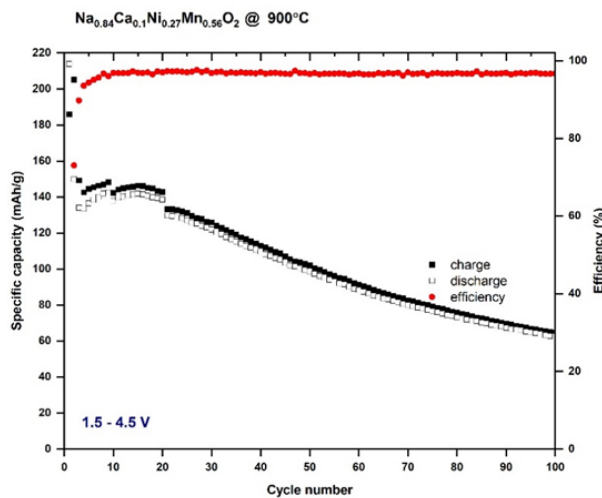


Fig. 8: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NCaNMO\_900 nell'intervallo 1.5-4.5 V

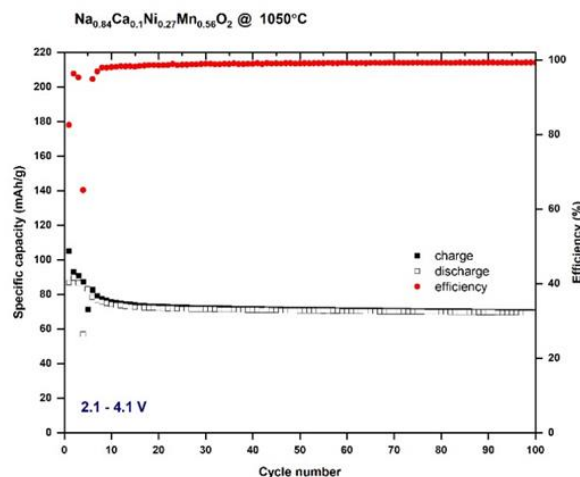


Fig. 9: ciclagioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NCaNMO\_1050 nell'intervallo 2.1-4.1 V

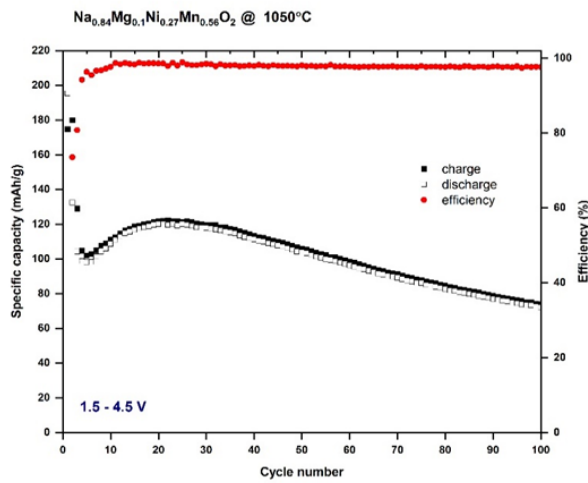


Fig. 10: ciclagioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NCaNMO\_1050 nell'intervallo 1.5-4.5 V

### Sintesi e proprietà elettrochimiche di NMgNMO

Nelle figure 11 e 12 sono riportati i diffrattogrammi per le polveri di NMgNMO dopo calcinazione a 900°C e 1150 °C e dopo esposizione all'umidità atmosferica per 24 ore.

Le polveri calcinate a 900°C presentano una fase dominante del tipo P<sub>2</sub> più residui di fase tetragonale (O'<sub>3</sub>). L'esposizione all'umidità atmosferica ha effetto sulla fase tetragonale, che viene trasformata in fase monoclinica.

Le polveri calcinate a 1050 °C invece si presentano come fase P<sub>2</sub> pure. Le polveri risultano inoltre stabili se esposte all'umidità atmosferica in quanto la fase P<sub>2</sub> risulta invariata.

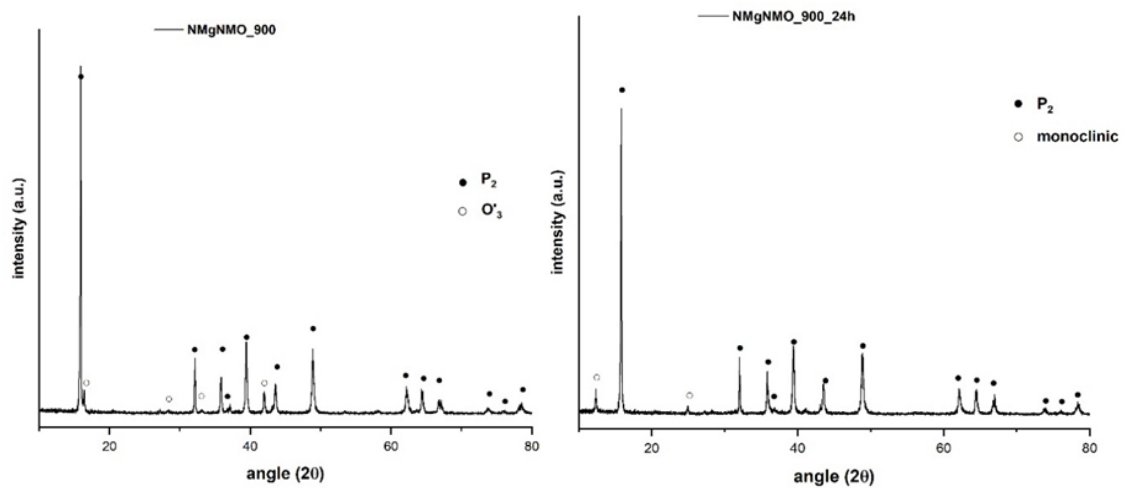


Fig. 11: diffrattogramma delle polveri di NMgNMO\_900 e delle polveri di NMgNMO\_900 esposto all'umidità atmosferica per 24 ore

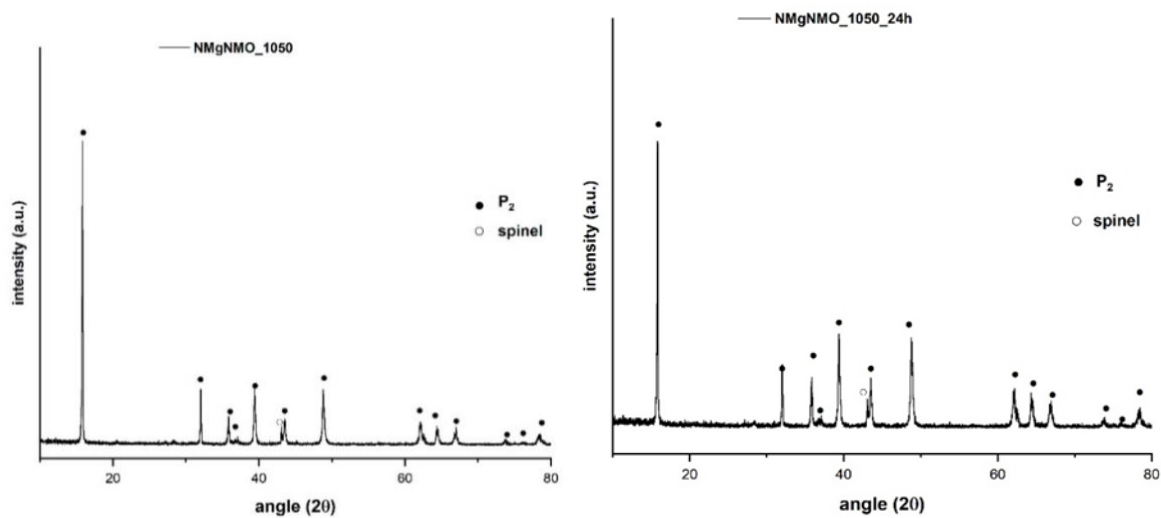


Fig. 12: diffrattogramma delle polveri di NMgNMO\_1050 e diffrattogramma delle polveri di NMgNMO\_1050 esposto all'umidità atmosferica per 24 ore

Nelle figure 13-16 sono riportate le immagini SEM delle polveri sintetizzate: le polveri calcinate a 900°C hanno una dimensione tra 3µm e 5 µm, mentre le polveri calcinate a 1050°C hanno una dimensione tra 4µm e 10 µm.

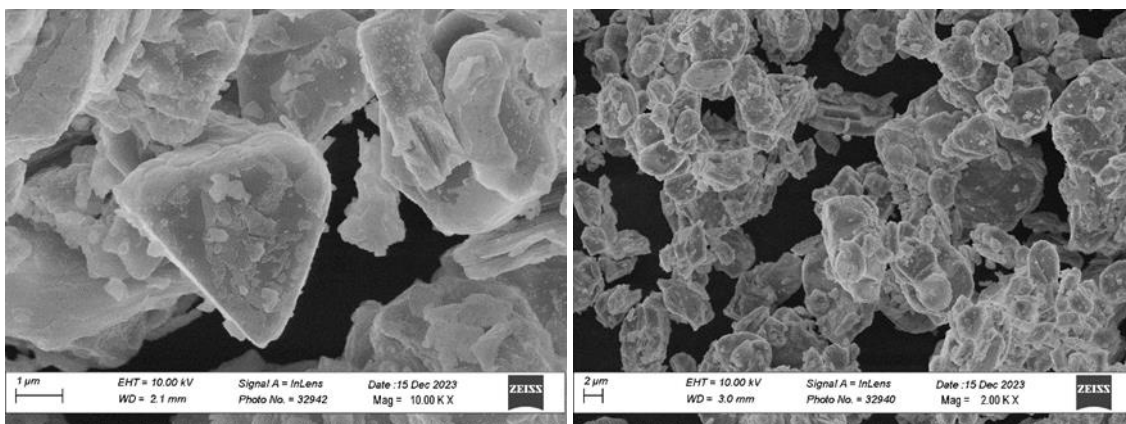


Fig 13 e 14: immagini SEM della polvere NMgNMO\_900

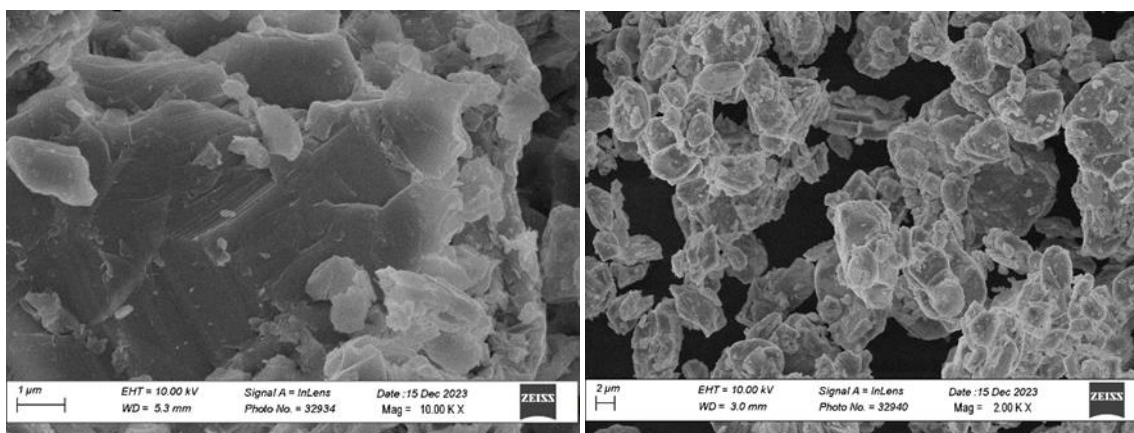


Fig 15 e 16: immagini SEM della polvere NMgNMO\_1050

Nelle figure 17-20 sono riportate le ciclagioni galvanostatiche per i materiali NMgNMO\_900 e NMgNMO\_1050.

I materiali dimostrano una stabilità paragonabile a quella del materiale di riferimento NLiNMO, sebbene i valori di capacità registrati siano leggermente inferiori. Le migliori prestazioni sono state ottenute per NLiNMO\_900 che nell'intervallo 2.1-4.1 V ciclo fornisce una capacità di 90mAh/g circa e nell'intervallo 1.5-4.5 V dimostra una capacità di 110 mAh/g contro i rispettivi

Il magnesio, pertanto, si dimostra un potenziale valido sostituto al litio come elemento stabilizzante per i catodi a base di Mn e Ni.

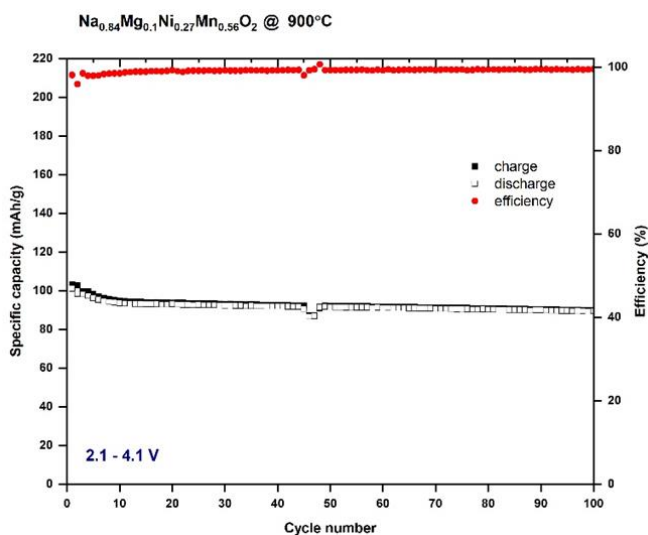


Fig. 17: ciclagioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NCMgNMO\_900 nell'intervallo 2.1-4.1 V

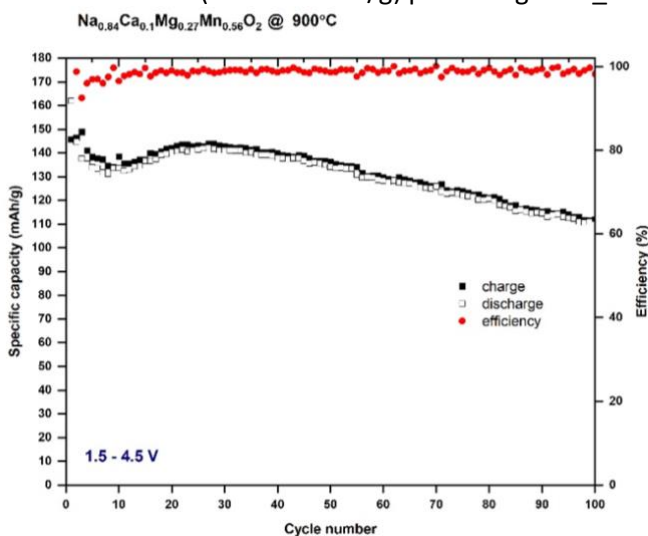


Fig. 18: ciclagioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NMgNMO\_1050 nell'intervallo 1.5-4.5 V

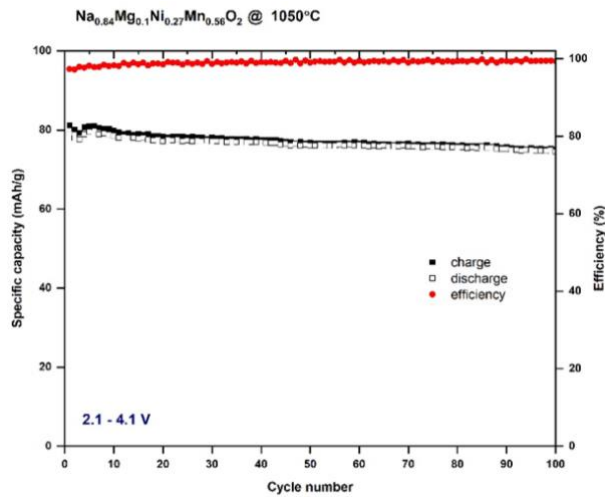


Fig. 19: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NMgNMO\_900 nell'intervallo 2.1-4.1 V

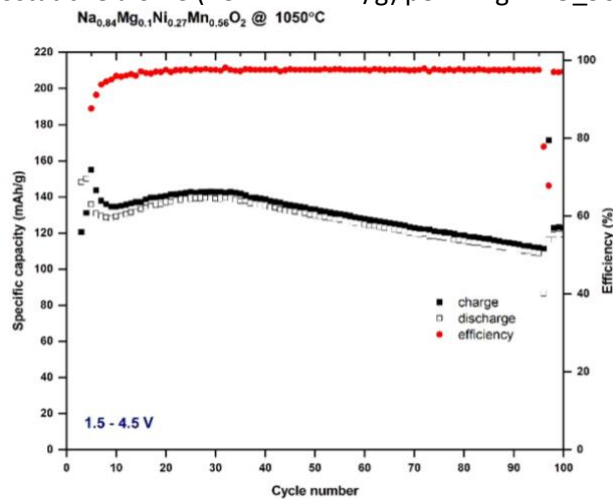


Fig. 20: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mAh/g) per NMgNMO\_1050 nell'intervallo 1.5-4.5 V

### Sintesi e proprietà elettrochimiche di NKNMO

Nelle figure 21 e 22 sono riportati i diffrattogrammi per le polveri di NKNMO dopo calcinazione a 900°C e 1150 °C e dopo esposizione all'umidità atmosferica per 24 ore.

Entrambe le polveri sono composte dalla fase P2 pura. Le polveri risultano essere anche stabili all'esposizione dell'umidità atmosferica in quanto la fase P2 risulta invariata.

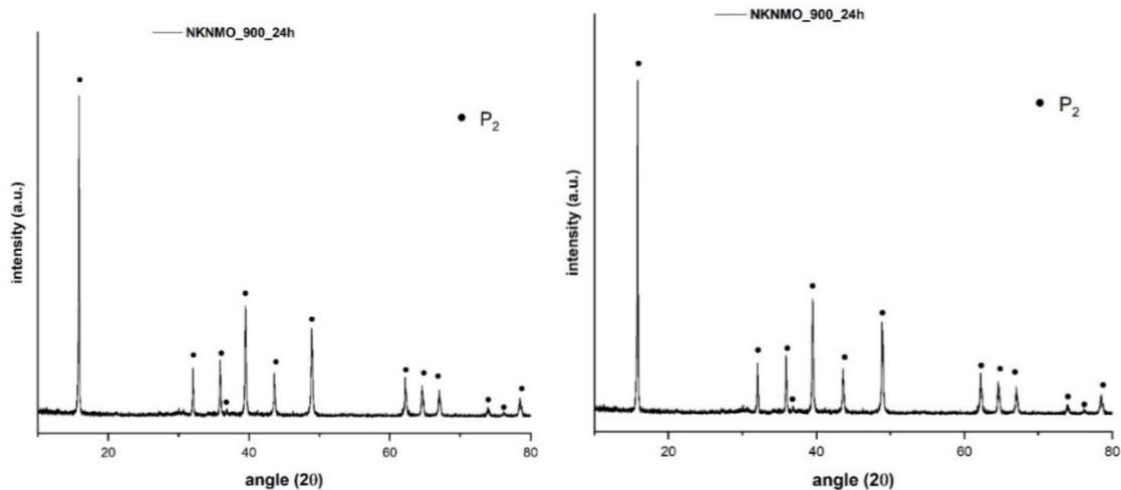


Fig. 21: diffratogramma delle polveri di NKNMO\_900°C e diffratogramma delle polveri di NKNMO\_900°C esposte all'umidità atmosferica per 24 ore

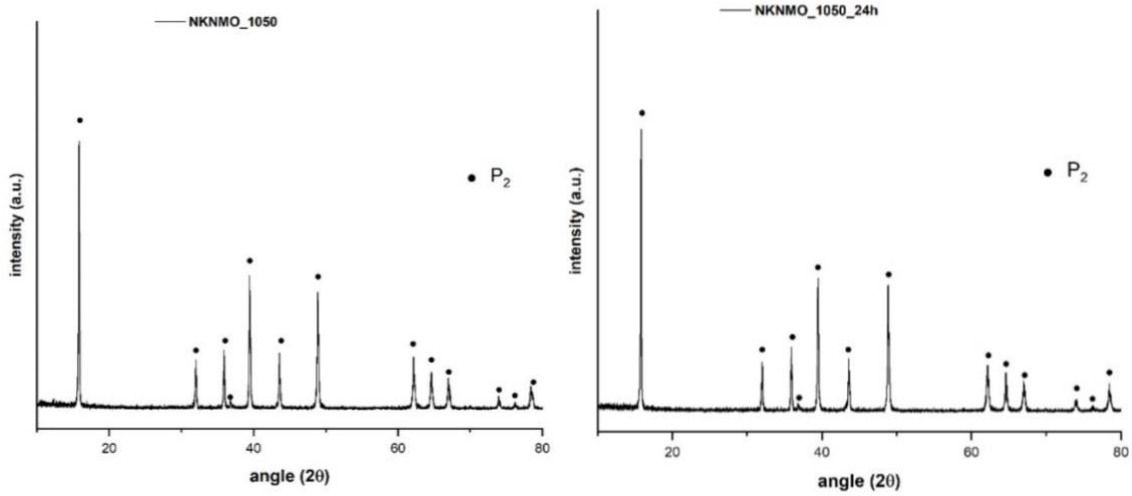


Fig. 22: diffratogramma delle polveri di NKNMO\_1050°C e diffratogramma delle polveri di NKNMO\_1050°C ed esposte all'umidità atmosferica per 24 ore

Nelle figure 23-26 sono riportate le immagini SEM delle polveri NKNMO: per entrambe le temperature di calcinazione le polveri presentano dimensioni tra i 2µm e 6µm.

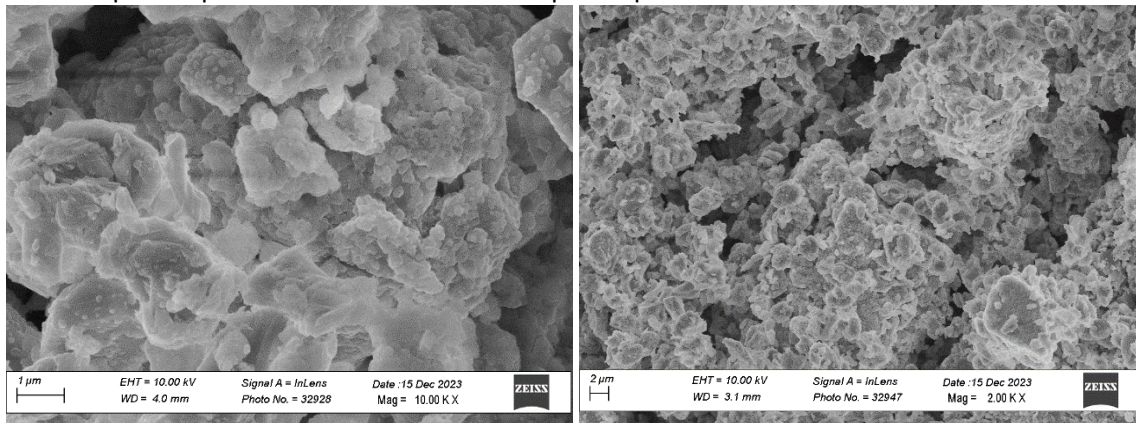


Fig. 23 e 24: immagini SEM della polvere NKNMO\_900

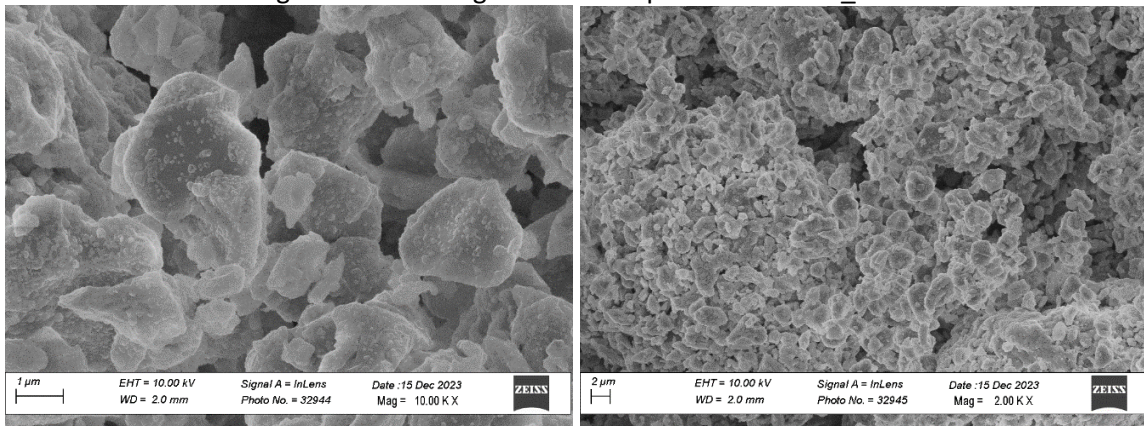


Fig. 25 e 26: immagini SEM della polvere NKNMO\_1050

Nelle figure 27-30 sono riportate le ciclagioni galvanostatiche per i materiali NKNMO\_900 e NKNMO\_1050. Il materiale NKNMO\_900 risulta essere poco stabile in tutti e due gli intervalli di voltaggio analizzati, fornendo

alla fine dei 100 cicli valori di capacità molto inferiori a quelli ottenuti dal materiale di riferimento (70 mAh/g sia nell'intervallo 2.1-4.1V che nell'intervallo 1.5-4.5V).

I risultati risultano essere più controversi per il materiale NKNMO\_1050: nell'intervallo 2.1-4.1 V i valori di capacità forniti sono simili a quelli del materiale di riferimento (96 mAh/g e 87mAh/g al primo e centesimo ciclo rispettivamente) con una efficienza coulombica che si attesta intorno al 98%. Nell'intervallo 1.5-4.5V il materiale, tuttavia, risulta essere poco stabile: sebbene durante i primi 30 cicli le prestazioni sembrano essere anche superiori a quelle del materiale di riferimento (capacità intorno ai 150 mAh/g al trentesimo ciclo), si osserva successivamente un drastico crollo di capacità che si riduce ad 80 mAh/g al centesimo ciclo.

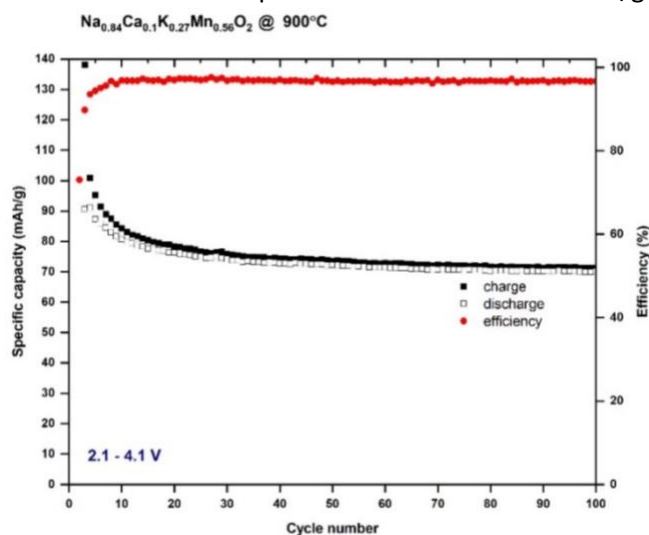


Fig. 27: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mA/g) per NKNMO\_900 nell'intervallo 2.1-4.1 V

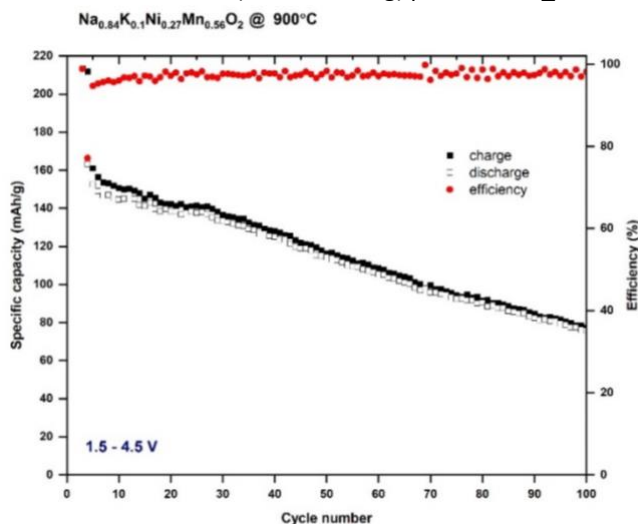


Fig. 28: ciclazioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mA/g) per NKNMO\_900 nell'intervallo 1.5-4.5 V

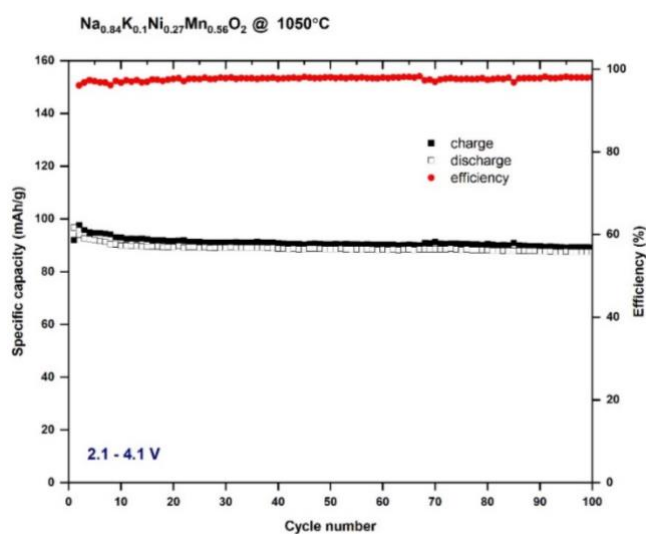


Fig. 29: ciclagioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mA/g) per NKNMO\_1050 nell'intervallo 2.1-4.1 V

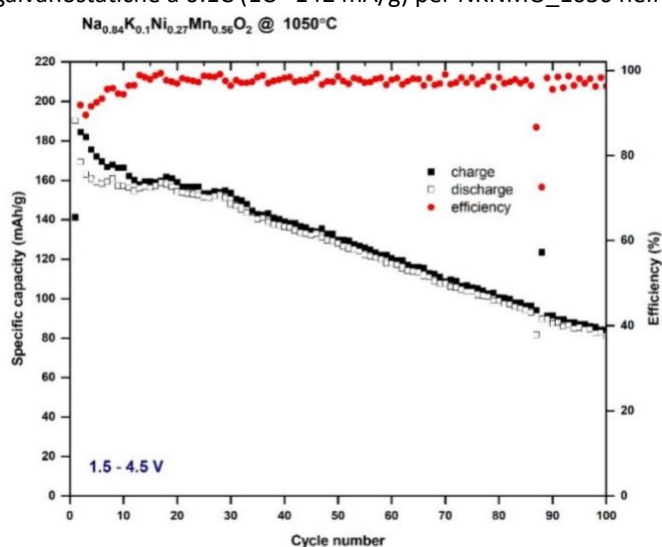


Fig. 30: ciclagioni galvanostatiche a 0.1C (1C= 142 mA/g) per NKNMO\_1050 nell'intervallo 1.5-4.5 V

### 7.3 Manufacturing

L'attività di manufacturing è stata eseguita sia su materiali anodici che su materiali catodici, sia di sintesi che di provenienza commerciale, utilizzando la tecnica del dr. Blade e la tecnica di rotocalco.

Per quanto riguarda i materiali anodici, l'attività si è focalizzata sull'ottimizzazione delle stese elettrodiche realizzate con hard carbon commerciali come materiale attivo (BHC-300 e BHC-400) partendo da un inchiostro con solvente acquoso e creando una sospensione con il materiale attivo e il binder, CMC in questo caso. In questa prima parte di attività sono stati esclusi ulteriori additivi come carbone o disperdenti ed è stato effettuato uno studio di ottimizzazione della quantità di binder. L'inchiostro è stato depositato attraverso l'utilizzo di una raga su un foglio di Al o Cu (spessore di 12  $\mu\text{m}$ ), a seconda delle esigenze dettate dalla caratterizzazione elettrochimica. La raga è stata impostata ad una altezza dal foglio di 320  $\mu\text{m}$ , e si sono ottenuti elettrodi secchi di spessore variabile attorno ai 110  $\mu\text{m}$ . Nella formulazione dell'inchiostro l'obiettivo è stato quello di minimizzare la quantità di acqua per ridurre al minimo la variazione di volume che deriva dalla evaporazione dell'acqua in fase di asciugatura dell'elettrodo.

**BHC-300 vs Na:** I cicli galvanostatici a C/10 indicano che maggiore è la quantità di CMC e maggiore è la capacità specifica raggiunta dal materiale. Il campione con 10% di CMC raggiunge 290  $\text{mAhg}^{-1}$  mentre quello con il 5% si ferma a 13  $\text{mAhg}^{-1}$ , calcolando i valori al II ciclo di carica. La capacità irreversibile ha lo stesso

andamento: è massima per i campioni con 10% CMC ( $68\text{mAhg}^{-1}$ ) e minima per il campione al 5% di CMC ( $52\text{mAhg}^{-1}$ ). I campioni con 5%, 7,5%, 10% di CMC perdono, nei primi 20 cicli rispettivamente il 38%, 40%, 54%.

**BHC-400 vs Na e vs Li:** sebbene acquistati come polveri ottimizzate per realizzare anodi per batterie al Na, il materiale non riesce a caricare il Na mostrando capacità pari allo zero. Lo stesso materiale, ciclato vs Li, è in grado di caricare fino a quasi  $200\text{mAhg}^{-1}$  di capacità specifica.

Per quanto riguarda le polveri catodiche, la prima parte dell'attività ha riguardato l'individuazione di polveri commerciali che potessero essere usata come benchmark per studiare il manufacturing di elettrodi al Na. Le polveri, così come giunte dal produttore, sono state testate in semicella tipo *coin cell* a velocità C/10 senza nessun trattamento preliminare. Gli elettrodi sono stati realizzati aggiungendo il 10% in peso di teflon per realizzare un elettrodo self-standing e con il 20% di carbone SuperP per assicurare la conducibilità elettrica. Gli additivi sono stati incorporati alle polveri con miscelazione manuale con mortaio. Tutte le polveri mostrano grande divergenza con le specifiche riportate nelle schede tecniche: i campioni, infatti, presentano profili di carica e scarica come attesi ma con valori di capacità molto bassi. La capacità, inoltre, crolla velocemente dopo due-tre cicli. Prove ripetute indicano campioni con performance omogenea. Un considerevole miglioramento è stato raggiunto miscelando insieme i materiali attivi con il carbone con setacciature graduali fino a  $250\ \mu\text{m}$ .  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  setacciato raggiunge la capacità di carica di  $60\text{mAhg}^{-1}$  a fronte dei  $45\text{mAhg}^{-1}$  della polvere non setacciata e la mantiene per i 20 cicli senza una sostanziale perdita. Dal confronto di  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  setacciato e non setacciato si osserva che la capacità specifica al primo ciclo è confrontabile per entrambi i campioni ma il fading del campione setacciato è molto inferiore rispetto al campione non setacciato e mostra una maggiore isteresi tra i valori di capacità di carica e di scarica. Il miglioramento più consistente si è visto con  $\text{Na}(\text{NiFeMn})_{0.4}\text{O}_2$  che ha decuplicato i valori di capacità di carica e scarica con la sola setacciatura. È evidente che il problema principale risiede nella conducibilità elettronica e quindi nella quantità di Na disponibile per la reazione redox.

La produzione di elettrodi per batterie al sodio è stata provata anche per stampa rotocalco. La stampa rotocalco consiste nel trasferimento di inchiostro dalle micro-cavità di un cilindro inciso ad un substrato grazie alla pressione di un contro-cilindro. Le gocce di inchiostro sul substrato successivamente coalescono per formare un unico strato. Questa è l'unica tecnologia di stampa in grado di garantire contemporaneamente alta velocità e alta qualità.

È stato necessario effettuare uno studio sui materiali attivi al fine di individuare quelli processabili in atmosfera non controllata. La tecnica di stampa rotocalco, come tutte le tecniche di stampa, infatti si propone come metodologia di manufacturing altamente sostenibile e quindi da effettuare in atmosfera non controllata. La maggior parte dei materiali attivi per la realizzazione di catodi, contenenti sodio, risulta instabile o almeno igroscopico.

Durante questa LA il lavoro sperimentale si è concentrato sui materiali attivi catodici e, in particolare, su un ossido misto di sodio  $\text{NaLiNiMnO}_2$ . Il materiale scelto è stato caratterizzato attraverso misure di microscopia a scansione elettronica (SEM) per meglio comprenderne la struttura e le dimensioni (Figura 1), al fine di effettuare una opportuna dispersione delle polveri e preparare un inchiostro idoneo alla stampa rotocalco.

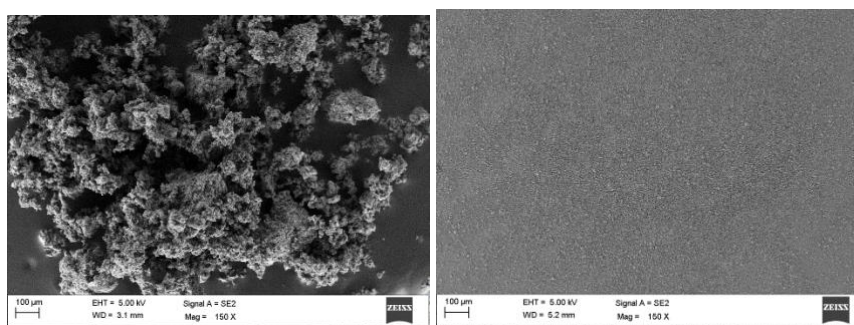


Figura 1: Immagine SEM delle polveri di ossido misto di sodio (a sinistra) e foto SEM dello strato elettrodo realizzato con l'ossido misto di sodio (a destra)

Per la formulazione degli inchiostri, per aumentarne la sostenibilità del processo, è stato utilizzato come legante la carbossimetil cellulosa (CMC) poiché è solubile in acqua e consente di utilizzarla come solvente prevalente. È stato quindi effettuato uno studio sistematico degli inchiostri variando la concentrazione di contenuto secco e le proporzioni della miscela di solventi acqua ed isopropanolo, tenendo conto del modello del Capillary number (Ca). Gli inchiostri sono stati studiati dal punto di vista reologico, anche per individuare i migliori parametri per la stampa rotocalco. Il migliore inchiostro preparato ha una viscosità di 75mPas a 25°C, ed è stato ottenuto utilizzando come solvente la miscela acqua/isopropanolo 90/10 wt/wt%. Con questo inchiostro sono state fatte prove di stampa a diverse velocità e pressioni; la migliore qualità di stampa macroscopica è stata ottenuta usando una velocità di 36 m/min ed una forza di stampa di 700N, corrispondente ad un Ca pari a 1,1; per raggiungere il mass loading desiderato (circa 1,5 mg/cm<sup>2</sup>) sono stati realizzati multistrati sovrapponendo 10 strati consecutivi dello stesso inchiostro a parità di condizioni di processo. Gli strati così preparati sono stati infine asciugati per un'ora a 100 °C. Gli elettrodi stampati sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico attraverso analisi SEM (vedi Figura 1), fornendo alta qualità di stampa, corrispondente ad una elevata omogeneità dello strato e assenze di difetti.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze nella Linea di Attività.

## 9 Eventi di disseminazione

Lista degli eventi di disseminazione eventualmente scaturiti dall'attività svolta

### 9.1 *Materiali anodici*

- "Study and measurements on hard carbon for Sodium batteries obtained from vacuum pyrolysis: influence of synthesis parameters" C. Paoletti, A. Aurora, M. Moreno, L. Della Seta, D. Tedeschi, E. Borsella, P. Colucci; GEI 2023 17-21 settembre Cefalù
- "Lignin-Derived Vacuum Pyrolysis Hard Carbon for Sodium Batteries" P. Colucci; Nanoinnovation 19-23 settembre 2023, Roma

### 9.2 *Materiali catodici*

### 9.3 *Manufacturing*

- "Gravure printed cathodes for lithium-ion batteries" M. Montanino<sup>a</sup>, C. Paoletti<sup>b</sup>, A. De Girolamo Del Mauro<sup>a</sup> and G. Sico<sup>a</sup>; Nanoinnovation 19-23 settembre 2023 Roma
- "Gravure printing for printed batteries manufacturing: the influence of the printing quality on the LFP based cathode functionality" M. Montanino, C. Paoletti, A. De Girolamo Del Mauro e G. Sico; GEI 2023 17-21 settembre Cefalù