

# Ricerca di Sistema elettrico



“Elettrodi anodeless per batterie al litio e sodio  
Metallico”

Sergio Brutti, Enrico Bodo, Stefano Passerini, Andrea Gentile, Angelica Petrongari



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA



## Elettrodi anodeless per batterie al litio e sodio Metallico

Sergio Brutti, Enrico Bodo, Stefano Passerini, Andrea Gentile, Angelica Petrongari

Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza

Dicembre 2024

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: **Tema di ricerca 1.2 – Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.**

Linea di attività: 1.24

Responsabile del Progetto: **Margherita Moreno, ENEA.**

Responsabile del Work Package: **Margherita Moreno, ENEA.**

Responsabile Linea di Attività: **Laura Silvestri (per ENEA); Sergio Brutti (per Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza)**

Mese inizio previsto: **1 luglio 2023**

Mese inizio effettivo: **1 luglio 2023**

Mese fine previsto: **31 dicembre 2024**

Mese fine effettivo: **31 dicembre 2024**

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

## Indice

Risultati attesi .....	4
Risultati ottenuti .....	4
1.1 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale .....	5
Prodotti attesi .....	6
Prodotti ottenuti .....	6
Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	6
Sintesi delle attività svolte .....	6
Dettaglio delle attività svolte .....	7
1.2 Ottimizzazione dei parametri di manifattura per elettrodi anodeless per celle al litio metallico L3ME .....	7
1.3 Ottimizzazione della formulazione e manifattura per elettrodi anodeless per celle al sodio metallico .....	10
Pubblicazioni scientifiche .....	13
Eventi di disseminazione .....	13

## Indice delle figure

Figura 1. Ciclazione galvanostatica (test 1) elettrodo LIPSS7@dIZONPE1 (sx); relativa efficienza coulombica (dx).....	10
Figura 2. Ciclazione galvanostatica (test2) elettrodo LIPSS7@dIZONPE1 (sx); relativa efficienza coulombica (centro) ed andamento della capacità irreversibile cumulata CIC (dx).....	10
Figura 3. Immagini da microscopia ottica in luce visibile dei film depositati su alluminio (diametro 10 mm) ed essiccati in diverse formulazioni: (a) SP+PVDF; (b) Na-SG-II+SP+PVDF; (c) SP+PEO e (d) Na-SG-II+SP+PEO.....	11
Figura 4. Capacità in carica e in scarica per gli elettrodi: (a) SP+PVDF; (b) Na-SG-II+SP+PVDF; (c) SP+PEO e (d) Na-SG-II+SP+PEO .....	12

## Indice delle tabelle

Tabella 1. Parametri di fabbricazione delle morfologie LIPSS.....	7
Tabella 2. Composizioni in rapporti relativi in massa per i diversi ASEI. ....	8
Tabella 3. Lista degli elettrodi impiegati in tale studio, con relativa descrizione di formulazione .....	8
Tabella 4. Procedure elettrochimiche per i test in semicella al litio .....	9
Tabella 5. Componenti degli elettrodi compositi preparati per lo studio di Na-SG-II. ....	11
Tabella 6. Riepilogo delle formulazioni ottimali individuate per ogni campione.....	11
Tabella 7. Procedure elettrochimiche per i test in semicella al sodio .....	12

## Risultati attesi

Oggetto delle attività di ricerca è il design di elettrodi metallici e anodeless per applicazioni in batterie di generazione cosiddetta 4 e 5. Gli obiettivi sono in continuità con linee di attività realizzate negli accordi di programma precedenti con il medesimo co-beneficiario in attuazione del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021. L'obiettivo complessivo è una transizione da TRL2 a TRL3 per le tecnologie che si intendono innovare, nell'arco del triennio. I risultati attesi nell'ambito dell'attività WP1 LA24 sono:

- Stato dell'arte riguardante la manifattura e caratterizzazione di elettrodi anodeless che definisca:
  - o Protocolli di manifattura aggiornati riguardanti: pre-condizionamento fisico dei substrati lithiumless, pre-condizionamento chimico dei substrati lithiumless, pre-condizionamento elettrochimico, condizioni di ciclazione elettrochimica.
  - o Tecniche e dei protocolli di analisi per la caratterizzazione della stabilità morfologica e chimica delle superfici anodeless post mortem.
- Ottimizzazione dei parametri di manifattura per elettrodi anodeless per celle al litio metallico che consenta la produzione di materiale L3ME basato sulla combinazione di tecnica LIPSS e coating chimici, validato sperimentalmente a TRL4 in test preliminari elettrochimici. Il key-performance indicator (KPI\_A2) relativo a questo risultato atteso è una capacità reversibile di almeno  $0.5 \text{ mAhcm}^{-2}$  a  $J > 0.5 \text{ mAcm}^{-2}$  per 200 cicli a temperatura ambiente con efficienza coulombica media  $>99\%$  e capacità irreversibile cumulata  $<10\%$  della capacità totale scambiata.
- Ottimizzazione della formulazione e manifattura per elettrodi anodeless per celle al sodio metallico che consenta la produzione di elettrodi supportati porosi, validati sperimentalmente a TRL3 in test preliminari elettrochimici. Il key-performance indicator (KPI\_A3) relativo a questo risultato atteso è una capacità reversibile di almeno  $0.2 \text{ mAhcm}^{-2}$  a  $J > 0.2 \text{ mAcm}^{-2}$  per 100 cicli a temperatura ambiente con efficienza coulombica media  $>98\%$  e capacità irreversibile cumulata  $<20\%$  della capacità totale scambiata.

## Risultati ottenuti

- E' stato redatto uno stato dell'arte riguardante la manifattura e caratterizzazione di elettrodi anodeless in particolare riguardante i protocolli di manifattura aggiornati riguardanti: pre-condizionamento fisico dei substrati lithiumless, pre-condizionamento chimico dei substrati lithiumless, pre-condizionamento elettrochimico, condizioni di ciclazione elettrochimica.
- E' stato redatto uno stato dell'arte riguardante la manifattura e caratterizzazione di elettrodi anodeless in particolare riguardante le tecniche e dei protocolli di analisi per la caratterizzazione della stabilità morfologica e chimica delle superfici anodeless post mortem.
- Sono stati studiati tre substrati metallici in acciaio ottenuti mediante la tecnica LIPSS con i quali, utilizzando 7 differenti soluzioni/sospensioni precursore di aSEI, sono stati fabbricate 12 differenti tipologie di elettrodi anodeless L3ME. Ciascun materiale è stato caratterizzato mediante microscopia elettronica e spettroscopia vibrazionale prima di assemblarlo in semicelle aprotiche al litio metallico e sottoporlo a due differenti tipologia di test elettrochimico. L'elettrodo LIPSS7@dIZONPE1 in semicella nel test2 ha

raggiunto i KPI attesi da capitolato ovvero  $0.5 \text{ mAh cm}^{-2}$  a  $J > 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  per 200 cicli a temperatura ambiente con efficienza coulombica media di  $99.02\%$  ( $>99\%$ ) e capacità irreversibile cumulata  $0.99\%$  ( $<10\%$ ) della capacità totale scambiata. Tale risultato conferma la transizione attesa di questa tecnologia da TRL2 a TRL4.

- Sono state ottimizzate 4 formulazioni di elettrodi porosi depositati su alluminio metallico utilizzando 20 differenti soluzioni/sospensioni precursore. Le deposizioni sono state studiate mediante microscopia ottica in luce visibile. Gli elettrodi Na-SG-II+SP+PVDF e gli elettrodi Na-SG-II+SP+PEO in semicella al sodio hanno raggiunto i KPI attesi ovvero  $0.62 \text{ mAh cm}^{-2}$  ( $> 0.2 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) a  $J=0.64 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $>0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) per 200 cicli ( $>100$  cicli) a temperatura ambiente con efficienza coulombica media del  $99.8\%$  ( $>98\%$ ) e capacità irreversibile cumulata del  $0.2\%$  ( $<20\%$ ) della capacità totale scambiata. Tale risultato conferma la transizione attesa di questa tecnologia da TRL2 a TRL3.

## 1.1 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

L'innovazione nel settore delle batterie ha portato a un crescente interesse per lo sviluppo di batterie anode-less, un concetto promettente nel contesto delle batterie a base di litio. Questi sistemi, caratterizzati dalla mancanza di un elettrodo di anodo tradizionale, hanno il potenziale di superare le limitazioni delle batterie convenzionali, tra cui la densità energetica e la stabilità ciclica. In questo ambito, il ruolo del litio metallico, noto per la sua alta capacità specifica, è cruciale poiché offre opportunità per migliorare la densità energetica complessiva delle celle (1). Tuttavia, la rapida deplezione di litio durante i cicli di carica e scarica è una delle sfide principali che devono essere affrontate per rendere queste tecnologie commercialmente viabili (2).

L'approccio anodeless permette di utilizzare litio depositato su un conduttore di corrente, come il rame, come sorgente di litio per la reazione elettrochimica, eliminando così la necessità di un anodo dedicato (3); . Questo non solo riduce i costi di materiale, ma consente anche di realizzare batterie più leggere e compatte, aspetti fondamentali per applicazioni nei veicoli elettrici e in altri dispositivi portatili (4). La ricerca ha mostrato che i materiali a base di framework organici e inorganici possono essere utilizzati per progettare elettroliti che favoriscono la continua migrazione degli ioni attraverso i diversi componenti della batteria, garantendo un'elevata stabilità e sicurezza (5).

Le batterie anodeless possono anche migliorare la sicurezza degli impianti: l'accumulo di dendriti di litio, che rappresenta un rischio significativo di cortocircuito, può essere mitigato attraverso l'uso di materiali e strategie di progettazione avanzate. Ad esempio, l'uso di interlayer come argento-carbonio può aiutare a mantenere una buona interfaccia tra l'elettrolita solido e il litio metallico, migliorando l'affidabilità ciclica e la stabilità durante il funzionamento delle batterie (5-6). Recenti avanzamenti nella chimica degli elettroliti, come l'implementazione di liquidi ionici con una finestra elettrochimica ampia, hanno dimostrato di mantenere una stabilità chimica notevole durante i cicli di operazione, aumentando così le prestazioni delle batterie anodeless (7).

Un altro aspetto fondamentale riguarda la gestione della formazione della superficie dell'elettrodo, che deve essere progettata per garantire un deposito uniforme di litio e prevenire la formazione di strutture non uniformi, che possono condurre a perdite di capacità (8). In questo senso, è possibile progettare celle che massimizzano l'efficienza della deposizione e dello stripping del litio, utilizzando metodi come l'elettrodeposizione multilivello per migliorare l'affidabilità delle batterie anodeless (9). Inoltre, è importante notare che la ricerca continua a concentrarsi sull'individuazione di elettroliti non infiammabili e stabili per

garantire che le batterie possano operare in una vasta gamma di condizioni senza rischi di incendi(7).

In conclusione, lo sviluppo di batterie anodeless basate su litio e sul sodio rappresenta un'opportunità significativa per avanzare verso soluzioni di accumulo di energia più efficienti e sicure. La sintesi di materiali innovativi, insieme a strategie di progettazione mirate, potrebbe plasmare il futuro dell'immagazzinamento dell'energia, estendendo notevolmente l'autonomia e le prestazioni delle tecnologie a batteria.

- <https://doi.org/10.1002/aenm.202000804>
- <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c06149>
- <https://doi.org/10.1021/acсами.3c00988>
- <https://doi.org/10.1021/acсами.0c20099>
- <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c00720>
- <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02668>
- <https://doi.org/10.1002/aenm.202300443>
- <https://doi.org/10.1073/pnas.1806878115>
- <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21683-6>

## Prodotti attesi

n/a

## Prodotti ottenuti

n/a

## Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non è stato riscontrato nessun significativo scostamento dai risultati attesi.

## Sintesi delle attività svolte

L'attività della linea 1.24 ha riguardato il design di elettrodi anodeless per batterie di generazione 4 e 5. In particolare:

1- Ottimizzazione della manifattura do elettrodi anodeless per celle al litio metallico che consenta la produzione di materiale L3ME basato sulla combinazione di tecnica LIPSS e coating chimici, validato sperimentalmente a TRL4 in test preliminari elettrochimici. Parametri di validazione sono la capacità reversibile ( $>0.5 \text{ mAh/cm}^2$ ) a  $J>0.5 \text{ mA/cm}^2$  per 200 cicli con efficienza coulombica  $>99\%$  e capacità irreversibile cumulata  $<10\%$  della capacità totale.

2- Ottimizzazione della manifattura di elettrodi anodeless per celle al sodio metallico che consenta la produzione di elettrodi porosi, validati sperimentalmente a TRL3 in test preliminari elettrochimici. Validazione tramite capacità reversibile ( $> 0.2 \text{ mAh/cm}^2$ ) a  $J>0.2 \text{ mA/cm}^2$  per 100 cicli a temperatura ambiente con efficienza coulombica media  $>98\%$  e capacità irreversibile cumulata  $<20\%$  della capacità totale.

## Dettaglio delle attività svolte

### 1.2 Ottimizzazione dei parametri di manifattura per elettrodi anodeless per celle al litio metallico L3ME

Gli elettrodi L3ME (lithiumless lithium metal electrodes) sono elettrodi anodeless costituiti da un substrato metallico in acciaio nanostrutturato sulla superficie mediante la tecnica LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structure) su cui è depositato un film composito polimerico-inorganico (aSEI- artificial solid electrolyte nterphase) mediante casting. La produzione degli elettrodi L3ME (lithiumless lithium metal electrodes) coinvolge sia l'ottimizzazione della manifattura LIPSS che la deposizione dei film aSEI.

Oltre ai film metallico di acciaio (SS) i diversi substrati LIPSS studiati nell'ambito di questa attività sono riassunti nella Tabella 1

Tabella 1. Parametri di fabbricazione delle morfologie LIPSS.

<b>Elettrodo</b>	<b>Potenza Laser mW</b>	<b>Scan distance microns</b>	<b>Scan speed Mm/s</b>	<b>Pulse lenght fs</b>
LIPSS5	0.0138	20	1.55	120
LIPSS6	0.0135	30	1.55	180
LIPSS7	0.0134	25	1.55	120

La fabbricazione dei tre elettrodi LIPSS (fig.19) è stata condotta al CNR-ISM di Tito Scalo (PZ), in collaborazione con CNR-ISM. Si è utilizzato un laser pulsato al femtosecondo, TEM<sub>00</sub>, e luce polarizzata linearmente, proveniente da una sorgente Ti-Sa, con lunghezza d'onda pari a 800 nm (repetition rate 1kHz), disponendo i fogli di acciaio inox su un portacampioni  $\mu$ -FAB telecomandato di risoluzione 10 nm. La luce laser è stata focalizzata sui fogli di acciaio inox., tramite un obiettivo di microscopia ottica 4x (0,10 NA). Il laser aveva una direzione d'incidenza normale alla superficie e uno spot del diametro di 50  $\mu$  m. I substrati riassunti nella Tabella 1 sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica a scansione e spettroscopia a dispersione di energia per verificare la morfologia e la composizione superficiale (dati omessi per mancanza di spazio).

Per quanto riguarda gli aSEI sono stati valutati sei tipi di film di soluzione precursore per i passivazione artificiale, denominate E1, E1\*, E1°, E1ZN03, E1ZN05 e ZONP. Nella Tabella 2 sono riportate le loro composizioni in parti in massa.

Nel complesso sono stati studiati 12 differenti tipologie di elettrodo come riassunto nella I test elettrochimici sono stati realizzati utilizzando un MT18-channel Battery Analyzer mantenendo le celle all'interno di una stufa termostata a 30°C (modello Memmert SG30). La procedura elettrochimica di ciclazione applicata per verificare le proprietà funzionali comparate tra le tipologie di elettrodo L3ME è denominata Test1 ed è descritta nella Tabella 4.

Tabella 3.

Lo studio dell'elettrodeposizione/dissoluzione del Litio metallico sugli elettrodi è stato condotto assemblando celle asimmetriche: (+)WE|Elettrolita|Li(-). In dettaglio, ogni elettrodo utilizzato in questo lavoro di ricerca è stato punzonato con un punzone a sezione circolare di 10 mm di diametro. La soluzione elettrolitica impiegata in ogni cella è l'LP30, ovvero una miscela

1:1 di EC:DMC (Etil carbonato e Dimetilcarbonato, rispettivamente) in cui è disciolto LiPF<sub>6</sub> in concentrazione 1M e di cui sono stati introdotti all'interno di ogni cella sempre all'incirca 25  $\mu$  L. I separatori sono stati tutti di Cellgard, imbevuti di LP30 prima di essere montati in cella.

Tabella 2. Composizioni in rapporti relativi in massa per i diversi ASEI.

<b>Codice</b>	<b>CH3CN</b>	<b>PEO</b>	<b>LiN03</b>	<b>ZnO</b>	<b>DOL</b>
E1	100	1	0.75		
E1*	100	0.5	0.75		
E1°	100	1	0.375		
E1Zn03	100	1	0.75	0.3	
E1Zn05	100	1	0.75	0.5	
ZONP				2.2	100
dIZONPE1	100	1	0.75	2.2	100

I test elettrochimici sono stati realizzati utilizzando un MT18-channel Battery Analyzer mantenendo le celle all'interno di una stufa termostata a 30°C (modello Memmert SG30). La procedura elettrochimica di ciclazione applicata per verificare le proprietà funzionali comparate tra le tipologie di elettrodo L3ME è denominata Test1 ed è descritta nella Tabella 4.

Tabella 3. Lista degli elettrodi impiegati in tale studio, con relativa descrizione di formulazione

<b>Codice</b>	<b>Formulazione e manifattura</b>
LIPSS5@E1	135 $\mu$ L di E1 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS5
LIPSS6@E1	135 $\mu$ L di E1 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS6
LIPSS6@E1*	135 $\mu$ L di E* depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS6
LIPSS6@E1°	135 $\mu$ L di E1° depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS6
LIPSS6@DCe1	135 $\mu$ L di E1 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS6, seguiti dall'ulteriore deposizione di 135 $\mu$ L di E1, dopo evaporazione del primo film
LIPSS7@E1	135 $\mu$ L di E1 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS7
LIPSS7@E1Zn03	135 $\mu$ L di E1ZN03 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS7

<b>Codice</b>	<b>Formulazione e manifattura</b>
LIPSS7@E1Zn05	135 $\mu$ L di E1ZN05 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS7
LIPSS7@E1dIZONPE1	80 $\mu$ L di ZONP depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto LIPSS7, seguiti da altri 80 $\mu$ L di E1, dopo evaporazione del primo film.
SS@E1	135 $\mu$ L di E1ZN03 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto SS
SS@E1	135 $\mu$ L di E1ZN05 depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto SS
SS@E1	80 $\mu$ L di ZONP depositati mediante dropcasting, in Glove box, sul supporto SS, seguiti da altri 80 $\mu$ L di E1, dopo evaporazione del primo film

Tutti gli elettrodi riportati nella I test elettrochimici sono stati realizzati utilizzando un MT18-channel Battery Analyzer mantenendo le celle all'interno di una stufa termostata a 30°C (modello Memmert SG30). La procedura elettrochimica di ciclazione applicata per verificare le proprietà funzionali comparate tra le tipologie di elettrodo L3ME è denominata Test1 ed è descritta nella Tabella 4.

Tabella 3 sono stati studiati con la procedura test1: le prestazioni migliori sono state ottenute per gli elettrodi denominati LIPSS7@dIZONPE1 come mostrato in Figura 1.

L'elettrodo LIPSS7@dIZONPE1 è stato sottoposto quindi all'analisi test2 per verificare il raggiungimento dei KPI attesi. I risultati sperimentali sono riportati in Figura 2.

L'elettrodo LIPSS7@dIZONPE1 in semicella ha quindi raggiunto i KPI attesi ovvero 0.5 mAh/cm<sup>2</sup> a J>0.5 mA/cm<sup>2</sup> per 200 cicli a temperatura ambiente con efficienza coulombica media di 99.02 % (>99%) e capacità irreversibile cumulata 0.99% (<10%) della capacità totale scambiata.

Tabella 4. Procedure elettrochimiche per i test in semicella al litio

<b>Codice</b>	<b>Procedura (Q=areal capacity; J=current density)</b>
Test1	(pre-condizionamento) due cicli di deposition/stripping del Li a densità di corrente (J) pari a 0,25 mA/cm <sup>2</sup> e capacità superficiale (Q) pari a 1 mAh/cm <sup>2</sup> ; (fase 1) cicli di carica scarica a J= 1 mA/cm <sup>2</sup> mantenuta costante con Q variabile (10 cicli a Q= 5,0 mAh/cm <sup>2</sup> , 10 cicli a Q= 2,5 mAh/cm <sup>2</sup> , 10 cicli a Q= 1,0 mAh/cm <sup>2</sup> 10 cicli a Q= 0,5 mAh/cm <sup>2</sup> . (fase 2) cicli di carica scarica con Q = 1 mAh/cm <sup>2</sup> mantenuta costante con J variabile (10 cicli a J= 1,00 mA/cm <sup>2</sup> , 10 cicli a J= 1,25 mA/cm <sup>2</sup> , 10 cicli a J= 0,50 mA/cm <sup>2</sup> , 10 cicli a J= 0,25 mA/cm <sup>2</sup> ).
Test2	(pre-condizionamento) due cicli di deposition/stripping del Li a densità di corrente (J) pari a 0,25 mA/cm <sup>2</sup> e capacità superficiale (Q) pari a 1 mAh/cm <sup>2</sup> ; (ciclazione) 200 cicli di carica scarica con J=0.5 mA/cm <sup>2</sup> e Q=0.5mAh/cm <sup>2</sup>

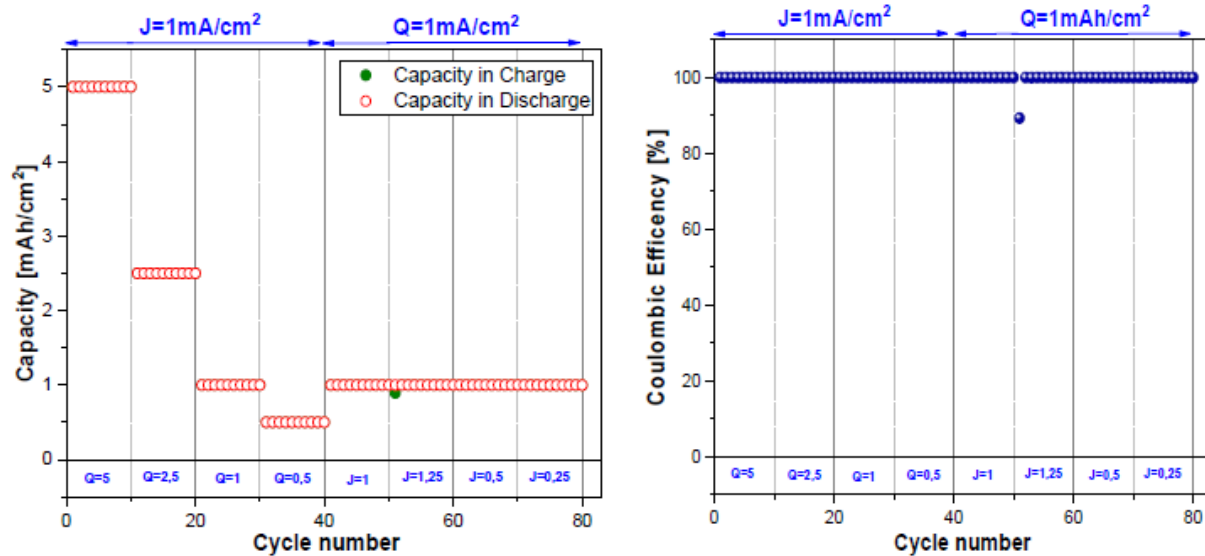


Figura 1. Ciclazione galvanostatica (test 1) elettrodo LIPSS7@dIZONPE1 (sx); relativa efficienza coulombica (dx).

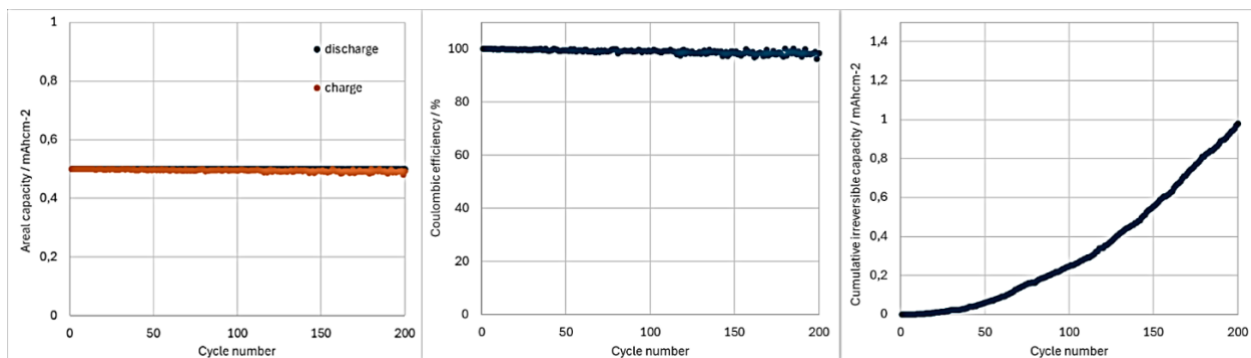


Figura 2. Ciclazione galvanostatica (test2) elettrodo LIPSS7@dIZONPE1 (sx); relativa efficienza coulombica (centro) ed andamento della capacità irreversibile cumulata CIC (dx)

### 1.3 Ottimizzazione della formulazione e manifattura per elettrodi anodeless per celle al sodio metallico

Gli elettrodi anodeless per batterie al sodio metallico sono stati fabbricati mediante casting di un host composito poroso, il cui materiale attivo è il gel di silice sodica di fase II (NaSG-II) su substrato metallico sottile in alluminio: NaSG-II è stato acquistato da Sigma Aldrich. Sono state preparate miscele di Na-SG-II, carbon black e polivinilidene fluoruro (PVDF) o poliossietilene (PEO, 750 kDa) in un rapporto di peso fissato. Le miscele sono state aggiunte a THF in un rapporto di peso fissato per ottenere una sospensione che è stata depositata mediante drop casting su dischi di alluminio con un diametro di 12.7 mm. Tutte le operazioni di preparazione dei campioni sono state svolte in atmosfera inerte (Ar) all'interno di una camera a guanti Iteco-Eng SGS30. Complessivamente sono state studiate 4 formulazioni differenti: due di riferimento privi del materiale attivo (benchmarks) e due contenenti Na-SG-II. I materiali studiati sono riportati nella Tabella 5. Si è scelto di utilizzare come binder polimeri con diverse proprietà meccaniche per valutare la risposta del sistema in seguito alle variazioni di volume indotte dal plating e stripping del sodio. Il PVDF è più rigido, con modulo di elasticità pari a 7.9 GPa, mentre il PEO (peso molecolare di 750 kDa) ha un modulo di elasticità di 0.3 GPa.

Una prima fase del lavoro di preparazione dei campioni ha previsto lo svolgimento di una serie di test volti ad individuare la giusta proporzione tra le componenti degli elettrodi compositi e

la giusta densità della dispersione in THF per avere una deposizione macroscopicamente omogenea sul supporto in alluminio.

Tabella 5. Componenti degli elettrodi compositi preparati per lo studio di Na-SG-II.

Codice	Composizione	Conduttore	Binder polimerico	Materiale attivo
1	SP+PVDF (benchmark)	Carbon black, Super P <sup>®</sup> Conductive (TIMCAL)	KynarR UHM - 6020-20, PVDF-GF	
2	Na-SG-II + SP + PVDF	Carbon black, Super P <sup>®</sup> Conductive (TIMCAL)	KynarR UHM - 6020-20, PVDF-GF	Sodium silica gel Stage II (Sigma-Aldrich)
3	SP + PEO (benchmark)	Carbon black, Super P <sup>®</sup> Conductive (TIMCAL)	PEO 750 kDa	
4	Na-SG-II + SP + PEO	Carbon black, Super P <sup>®</sup> Conductive (TIMCAL)	PEO 750 kDa	Sodium silica gel Stage II (Sigma-Aldrich)

Nel complesso sono state esplorate 20 differenti formulazioni consentendo la definizione delle formulazioni. La qualità delle deposizioni è stata verificata mediante microscopia ottica in luce visibile come mostrato in Figura 3.

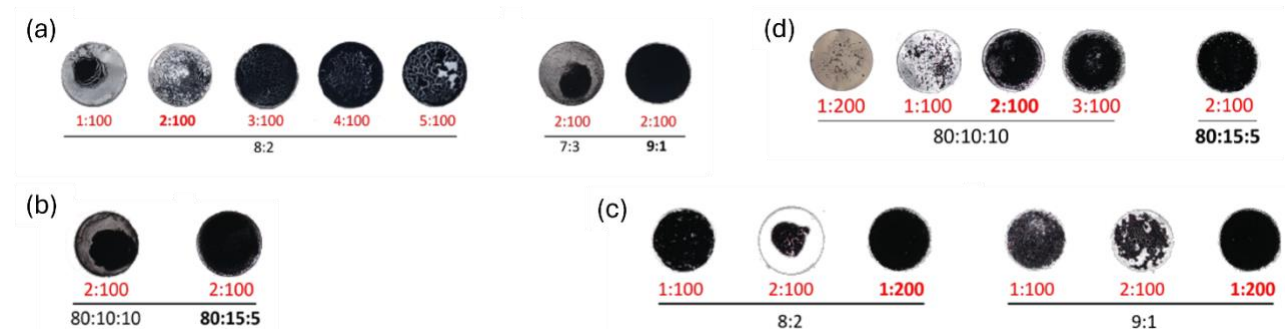


Figura 3. Immagini da microscopia ottica in luce visibile dei film depositati su alluminio (diametro 10 mm) ed essiccati in diverse formulazioni: (a) SP+PVDF; (b) Na-SG-II+SP+PVDF; (c) SP+PEO e (d) Na-SG-II+SP+PEO

Le formulazioni ottimali sono riassunte nella Tabella 6.

Per i test elettrochimici sono state usate celle per la caratterizzazione di batterie aprotiche modello EL-CELL ECC-Std con una catena galvanica:

(+) Campione | Separatore-Elettrolita | Na<sup>0</sup>(-)

L'elettrolita utilizzato è una soluzione 1M di NaTFSI (sodio bis-trifluoro sulfonil imide) in PC (propilen carbonato) a cui è stato addizionato FEC (fluoroetilen carbonato) al 3%. Tutte le celle assemblate sono state sottoposte ad una procedura di attivazione elettrochimica (test3) prima di applicare un protocollo di aging elettrochimico denominato test4 come riassunto nella Tabella 7.

Tabella 6. Riepilogo delle formulazioni ottimali individuate per ogni campione

Codice	Composizione in massa	Concentrazione della dispersione in THF	Quantità di dispersione depositata (microliters)
1	SP+PVDF 9:1	2:100	80
2	Na-SG-II + SP + PVDF 80:15:5	2:100	80
3	SP + PEO 9:1	1;200	80
4	Na-SG-II + SP + PEO 80:15:5	2;100	80

Tabella 7. Procedure elettrochimiche per i test in semicella al sodio

Codice	Procedura (Q=areal capacity; J=current density)
Test3	(attivazione) cronopotenziometria a scalare (J/mA – time/s): -0.04 – 600; -0.079 – 300; -0.158 – 150; -0.237 – 100; -0.316 – 75; -0.395 – 60; -0.592 – 40; -0.79 – 30; -0.988 – 24; -1.58 – 7.5; -2.370 – 5; -3.950 – 3.
Test4	200 cicli di scarica/carica galvanostatica con densità di corrente $J=0.62 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , capacità limite $Q_{\text{lim}}=0.62 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ e potenziale di cut off $V_{\text{cut-off}}=\pm 1.5 \text{ V}$ .

I risultati sperimentali dei test elettrochimici (procedura test4) sono riportati nella Figura 4.

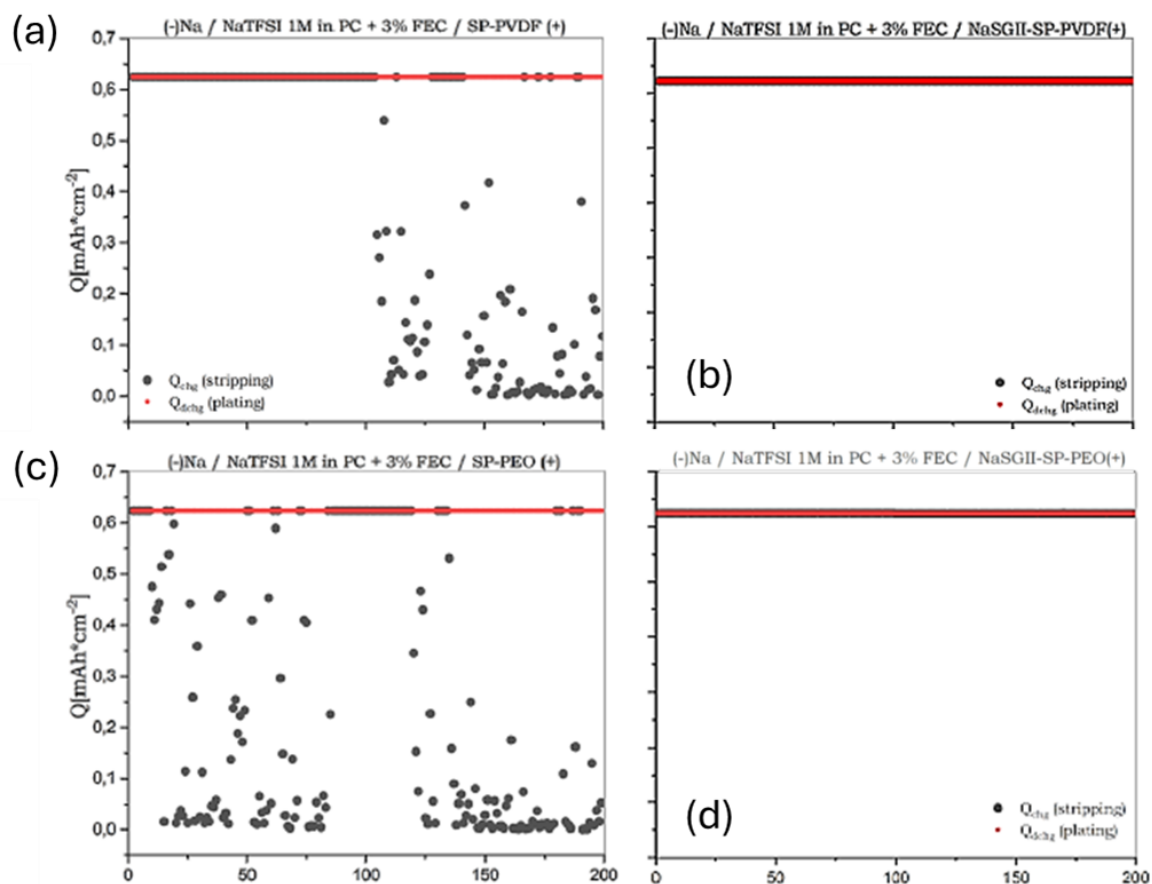


Figura 4. Capacità in carica e in scarica per gli elettrodi: (a)SP+PVDF; (b)Na-SG-II+SP+PVDF; (c)SP+PEO e (d)Na-SG-II+SP+PEO

Sia gli elettrodi Na-SG-II+SP+PVDF che gli elettrodi Na-SG-II+SP+PEO in semicella hanno quindi raggiunto i KPI attesi ovvero  $0.62 \text{ mAh cm}^{-2}$  ( $> 0.2 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) a  $J=0.64 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $>0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) per 200 cicli ( $>100$  cicli) a temperatura ambiente con efficienza coulombica media del 99.8% ( $>98\%$ ) e capacità irreversibile cumulata del 0.2% ( $<20\%$ ) della capacità totale scambiata.

## Pubblicazioni scientifiche

Nell'ambito di questa linea di attività sono stati pubblicati i seguenti articoli scientifici su rivista internazionale peer-reviewed, anche in collaborazione con altre LA.

- 2022 A. Celeste, F. Girardi, L. Gigli, V. Pellegrini, L. Silvestri, S. Brutti Impact of Overlithiation and Al doping on the battery performance of Li-rich layered oxide materials *Electrochimica Acta* 140737, 428
- 2022 Francesca De Giorgio, Mattia Gaboardi, Lara Gigli, Sergio Brutti, Catia Arbizzani Deciphering the Interplay between Binders and Electrolytes on the Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrodes for Li-Ion Batteries *Energies* 4128, 15
- 2022 Giovanna Maresca, Paolo Casu, Elisabetta Simonetti, Sergio Brutti, Gianni Appetecchi Sodium-Conducting Ionic Liquid Electrolytes: Electrochemical Stability Investigation *Applied Sciences* 4174, 12
- 2023 A. Celeste, R. Brescia, L. Gigli, J. Plaisier, V. Pellegrini, L. Silvestri, S. Brutti Unravelling structural changes of the  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  lattice upon cycling in lithium cell *Materials Today Sustainability* 100277, 21
- 2023 Daniele Meggiolaro, Marco Agostini, Sergio Brutti Aprotic Sulfur-Metal Batteries: Lithium and Beyond *ACS Energy Letters* 1300, 8
- 2023 Arcangelo Celeste, Matteo Paolacci, Pier Giorgio Schiavi, Sergio Brutti, Maria Assunta Navarra, Laura Silvestri Understanding the Impact of Fe-Doping on the Structure and Battery Performance of a Co-Free Li-Rich Layered Cathodes. *ChemElectroChem* e202201072, 2023
- 2023 Giovanna Maresca, Angelica Petrongari, Sergio Brutti, Giovanni Battista Appetecchi Outstanding Compatibility of Hard-Carbon Anodes for Sodium-Ion Batteries in Ionic Liquid Electrolytes *ChemSusChem* e202300840
- 2024 Giovanna Maresca, Michela Ottaviani, Kevin M. Ryan, Sergio Brutti, Giovanni Battista Appetecchi Improved Compatibility of  $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$  Cathodes at the Interface with Ionic Liquid Electrolytes *ChemSusChem* e202400514
- 2024 "Vanessa Piacentini, Cataldo Simari, Antonio Gentile, Stefano Marchionna, Isabella Nicotera, Sergio Brutti, Enrico Bodo" Lithium-Ion Transport Properties in DMSO and TEGDME: Exploring the Influence of Solvation through Molecular Dynamics and Experiments *ChemSusChem* e202301962

## Eventi di disseminazione

Lista degli eventi di disseminazione eventualmente scaturiti dall'attività svolta.

- Nanoinnovation 2023 (20-22 settembre) Oral presentation given by Sergio Brutti "Anodeless electrodes: boosting batteries beyond generation 3"

- EMRS 2024 spring meeting (27-31 maggio 2024) Oral presentation given by Sergio Brutti "Nanocomposites electrodes for Li-sulfur batteries: materials properties, electrochemical reactions and performance"
- Zeroemission Mediterranean 2024 (16-18 ottobre 2024) Oral presentation given by Sergio Brutti "Batterie per la transizione verde: dai laboratori alle applicazioni"