





Ricerca di Sistema elettrico

Prestazioni di batterie al litio metallico protetto con chimiche elettropositive convenzionali o post litio

Sergio Brutti,¹ Arianna Sette,¹ Nicholas Carboni,¹ Andrea Ciccioli,¹ Laura Silvestri² ¹ Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza ² ENEA, Centro di Ricerca Casaccia



Report RdS/PTR2021/309

PRESTAZIONI DI BATTERIE AL LITIO METALLICO PROTETTO CON CHIMICHE ELETTROPOSITIVE CONVENZIONALI O POST LITIO

Sergio Brutti,¹ Arianna Sette,¹ Nicholas Carboni,¹ Andrea Ciccioli,¹ Laura Silvestri² ¹ Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza ² ENEA, Centro di Ricerca Casaccia

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità Obiettivo: *Tecnologie* Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti Work package: Accumulo elettrochimico Linea di attività: LA78-Prestazioni di batterie al litio metallico protetto con chimiche elettropositive convenzionali o post litio 3 Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA Responsabile del Work package: Pier polo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Protezione dell'anodo di litio metallico" Responsabile scientifico ENEA: Laura Silvestri Responsabile scientifico Università di Roma La Sapienza: Sergio Brutti

Gli autori i partner nell'accordo di programma Maria Assunta Navarra e Claudio Gerbaldi per la collaborazione nello svolgimento di attività di ricerca congiunte. Gli autori ringraziano la Prof.ssa Angela De Bonis e la Dr.ssa Mariangela Curcio dell'Università della Basilicata e il Dr. Antonio Santagata per la collaborazione nella realizzazione delle nanostrutturazioni mediante tecnica LIPPS sulle superfici metalliche.





Indice

SO	1MARIO	4
1	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DEL PRIMO ANNO (2019)	5
2	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DEL SECONDO ANNO (2020)	6
3	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E DEI RISULTATI OTTENUTI NEL TERZO ANNO DI ATTIVITÀ	7
	.1 Sommario delle attività	7 7 8 .15 .18
со	ICLUSIONI	.21
4	PUBBLICAZIONI PRODOTTE NELL'AMBITO DEL PROGETTO "PROTEZIONE DEL LITIO METALLICO"	.22
5.	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	.23
5	ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	.24

Sommario

Le attività di ricerca svolte hanno riguardato il perseguimento degli obiettivi di progetto come declinati per la redazione del Deliverable "LA78 - Prestazioni di batterie al litio metallico protetto con chimiche elettropositive convenzionali o post litio" previsto per il mese 36 dell'accordo di collaborazione. In termini generali si tratta di una linea di attività volta allo sviluppo di substrati metallici capaci di promuovere la reversibile deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio metallico¹ per batterie secondarie di generazione 4 o 5.

Nello specifico tecnico l'unità di ricerca Uniroma1 si è concentrata su:

1) Estensione dello studio dell'elettrodeposizione del litio metallico su substrati metallici nanostrutturati.

2) Ottimizzazione e caratterizzazione, chimico-fisica ed elettrochimica di elettrodi multistrato tipologia L³ME ottenuti mediante nanostrutturazione superficiale con tecnica LIPSS e deposizione di a-SEI.

2) Prestazioni di celle litio-ione complete anodeless con catodi a base di ossidi misti a strati di litio e metalli di transizione, elettrodi negativi di tipo L³ME ed elettroliti liquidi convenzionali.

La prima attività ha avuto come obiettivo lo studio dei processi di deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio metallico da elettroliti liquidi aprotici su substrati metallici anode-less: questa attività era stata già affrontata nel rapporto tecnico 2020 ed è qui estesa al fine di identificare una nanomorfologia ottimizzata. La seconda attività ha avuto come obiettivo l'ottimizzazione dell'accoppiamento tra un elettrodo metallico anode-less ottenuto per nanostrutturazione superficiale mediante tecnica LIPSS con un a-SEI in grado di dare prestazioni reversibili in ciclazioni galvanostatiche in celle a litio metallico (cicli ripetuti di plating/stripping). La terza attività ha avuto come obiettivo la dimostrazione sperimentale di una cella litio-ione con elettrodo negativo lithiumless come ottimizzato dalla prima attività.





1 Sintesi delle attività del primo anno (2019)

Le attività relative alla prima annualità dell'accordo di collaborazione sono state articolate su tre principali obiettivi:

- 1. Analisi del processo di deposizione/dissoluzione del litio mediante spettroscopia;
- 2. Analisi del n-SEI su litio mediante spettroscopia di fotoelettroni;
- 3. Preparazione di a-SEI su litio e loro caratterizzazione elettrochimica e spettroscopica.

Negli esperimenti di spettroscopia micro-Raman in operando sono state analizzate le evoluzioni composizionali delle interfasi litio/elettrolita per 4 differenti formulazioni di elettroliti aprotici. Gli esperimenti hanno evidenziato che l'elettrolita E1 a base di carbonati organici e LiPF₆, dopo una fase di formazione/consolidamento, è in grado di formare un n-SEI stabile costituito da una frazione a base di specie Li-O e una seconda frazione contenente specie carboniose. Al contrario gli elettroliti E2-E3-E4, a base di TEGDME e LiTFSI, hanno mostrato interfasi Litio/elettrolita significativamente più reattive e meno stabili. L'elettrolita E4 contente LiNO₃ come additivo è tra essi quello che è in grado di formare l'n-SEI più stabile, costituito anch'esso di frazioni a base di ossidi di litio e sostanze contenenti carbonio.

L'analisi approfondita mediante spettroscopia XPS degli n-SEI ottenuti durante ciclazioni galvanostatiche ripetute di elettrodi di litio metallico non protetto suggerisce che regimi di corrente elevata producono film di passivazione sottili (maggiore il segnale del Li⁰), più poveri di carbonio, con atomi di carbonio maggiormente ossidati (carbonati organici prevalenti, stato di ossidazione formale C⁴⁺), costituiti da Li₂O come fase ossidata principale e con tracce di LiF. Al contrario ciclazioni galvanostatiche condotte in bassi regimi di corrente producono film di passivazione spessi (segnale del Li⁰ quasi assente nell'*outer layer*), eterogenei (molte componenti con quantità rilevanti in tutte le regioni spettrali ricostruite), ricchi di carbonio, con atomi di ossigeno principalmente legati in composti carbonati, LiOH e/o Li₂O₂ e piccole tracce di fluoro legato in composti organici. Complessivamente, indipendentemente dal regime di corrente applicato, gli strati interni del n-SEI sono sempre più ricchi in litio metallico (maggiore il segnale del Li⁰) con modeste variazioni della composizione delle fasi presenti. Messo in correlazione con la differente composizione complessiva degli elettrodi in funzione della profondità di campionamento del n-SEI, quest'ultima osservazione suggerisce che a modificarsi tra *outer* ed *inner layer* è più la composizione relativa tra fasi ricche in carbonio e fasi ricche in ossigeno che la natura chimica e composizionale delle fasi.

Sono stati preparati e caratterizzati 5 differenti film di passivazione artificiali che hanno evidenziato 3 formulazioni in grado di incrementare significativamente le prestazioni elettrochimiche rispetto al litio metallico non protetto. In particolare, a-SEI costituiti di PEO a basso peso molecolare e LiNO₃ sono in grado di guidare una dissoluzione elettrochimica progressiva dell'elettrodo di litio sottostante con limitatissimi fenomeni di rottura del SEI e conseguenti brusche variazioni del potenziale di stripping elettrochimico. L'analisi composizionale *post mortem* realizzata mediante spettroscopica FTIR ex situ ha evidenziato come gli a-SEI non alterano significativamente la composizione degli n-SEI che si formano durante le ciclazioni galvanostatiche. Tuttavia, l'incremento molto significativo delle prestazioni elettrochimiche suggerisce che l'a-SEI giuoca un ruolo molto significativo nella mitigazione dei processi di degrado del n-SEI, quantomeno su scala locale, probabilmente prevenendo la formazione di cracks e gestendo in modo più efficace le variazioni volumetriche.

I risultati sperimentali qui riportati suggeriscono alcune naturali evoluzioni delle attività di ricerca:

- 1. Approfondimento della composizione degli n-SEI cresciuti sopra a-SEI durante ciclazioni galvanostatiche mediante spettroscopia XPS
- 2. Studio dei processi di deposizione elettrochimica su film metallici inerti (Cu, *stainless steel*) nudi e protetti a a-SEI.

2 Sintesi delle attività del secondo anno (2020)

Le attività di ricerca sono state organizzate in 3 work-packages:

- 1) Analisi del film di passivazione artificiale (a-SEI) su elettrodi di litio metallico mediante spettroscopia di fotoelettroni.
- 2) Analisi post mortem della composizione della superficie di elettrodi di litio metallico non protetti e protetti da film di passivazione artificiale (a-SEI) mediante spettroscopia di fotoelettroni.
- 3) Studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici.

Un a-SEI (artificial solid electrolyte interphase) è un film di passivazione artificiale depositato ex situ sulla superficie di un elettrodo di litio metallico mediante drop casting da tre soluzioni/sospensioni a base di PEO a diverso peso molecolare, acetonitrile e litio nitrato: tali elettrodi (aSEI1, aSEI2 e aSEI3) sono stati studiati mediante la tecnica XPS. In tutti i campioni il litio appare principalmente come fase metallica o legato ad azoto e carbonio in composti ricchi di elettroni (nitruri/carburi). L'ossido di litio appare presente sempre ma in quantità minoritaria e variabile tra i campioni. In effetti la deposizione dei due a-SEI1 e a-SEI2 riduce significativamente la quantità di ossido di litio presente sulla superficie del campione. Al contrario è da notare che nel campione a-SEI3@Li sono presenti evidenti segnali riconducibili a significative quantità sia di ossido che di carbonato di litio. Nel complesso i composti contenenti litio nel film di passivazione appaiono omogeneamente distribuiti con modeste alterazioni tra lo strato esterno ed interno. L'unica modesta variazione presente, attesa anche sulla base dei dati di composizione, è la presenza di fasi maggiormente ridotti nell'inner layer.

Gli elettrodi di litio metallico protetti e non protetti sono stati assemblati in celle simmetriche Li/Li per studiarne l'andamento delle sovratensioni durante cicli ripetuti di stripping/deposition a J= 1.0 mAcm⁻² per capacità di scarica/carica limitate pari a Q= 0.5 mAhcm⁻². Al fine di approfondire la natura delle alternazioni chimiche delle interfasi dopo le ciclazioni galvanostatiche, elettrodi sono stati raccolti post mortem da batterie a fine vita e quindi studiati mediante spettroscopia XPS. Nel complesso le indagini XPS sulle regioni del C 1s e del Li 1s confermano quanto osservato dall'andamento dei rapporti atomici O/Li e O/C prima e dopo le ciclazioni galvanostatiche: nello specifico gli elettrodi protetti con a-SEI2, che mostrano prestazioni in batteria superiori rispetto agli altri materiali investigati, sono caratterizzati da un film di passivazione maggiormente ossidato contenente una frazione elevata di carbonati organici.

Lo studio dell'elettrodeposizione del litio metallico è stato approfondito superando la configurazione di cella elettrochimica simmetrica Li/Li. Sono stati valutati quattro substrati metallici: Rame metallico rugoso; Rame metallico ricoperto da un film composito a base carboniosa; Acciaio; Acciaio sottoposto ad un ciclo di nanoablazione mediante tecnica LIPPS (Laser-induced periodic surface structures) sfruttando la tecnica LIPPS e un laser impulsato Nd/YAG al nanosecondo. L'elettrodeposizione su Cu e Cu@C avviene con la formazione di vaste strutture tridimensionali dendritiche molto porose che ricoprono in modo omogeneo la superficie degli elettrodi. Negli elettrodi SS e SS@LIPPS1 al contrario si osserva la crescita di strati compatti con rari pori di dimensione nanometrica o submicrometrica. A questa difformità morfologica è possibile ricondurre la modesta differenza di prestazioni elettrochimiche in termini di efficienza coulombica tra gli elettrodi Cu/Cu@C e la coppia SS/SS@LIPPS1.

I risultati sperimentali qui riportati suggeriscono alcune naturali evoluzioni delle attività di ricerca da completare nel terzo anno di attività:

- A. Completamento dello studio riguardante l'uso di elettrodi Cu@LIPPS e SS@LIPPS con differenti nanostrutturazione.
- B. Formazione di a-SEI a base di PEO a medio peso molecolare (a-SEI2) sulla superficie di substrati metallici come elettrodi lithium-less.
- C. Accoppiamento dell'elettrodo metallico protetto a maggiore efficienza con un elettrodo positivo convenzionale (e-g- LiFePO₄ o NMC) per realizzare una cella secondaria completa anode-less.





3 Descrizione delle attività svolte e dei risultati ottenuti nel terzo anno di attività

3.1 Sommario delle attività

Le attività di ricerca sono state organizzate in 3 work-packages:

- Estensione dello studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici Cu@LIPPS e SS@LIPSS2 con differenti nanostrutturazioni mediante tecniche galvanostatiche e microscopia elettronica a scansione (SEM). Analisi della reversibilità del processo di elettrodeposizione, valutazione delle sovratensioni, studio delle morfologie degli elettrodepositi.
- 2. Ottimizzazione e caratterizzazione, chimico-fisica ed elettrochimica di elettrodi multistrato tipologia L³ME ottenuti mediante nanostrutturazione superficiale con tecnica LIPSS e deposizione di a-SEI.
- 3. Prestazioni di celle litio-ione complete anode-less con catodi a base di ossidi misti a strati di litio e metalli di transizione, elettrodi negativi di tipo L³ME ed elettroliti liquidi convenzionali.

3.2 Metodologie sperimentali

Le tecniche principali di indagine sperimentale utilizzate nell'ambito di questa ricerca sono state le seguenti: per ciascuna sono indicate (a) la strumentazione utilizzate, (b) le condizioni di misura e (c) eventuali condizioni sperimentali significative.

Microscopia elettronica a scansione (SEM). E' stato utilizzato un FESEM, field emission scanning electron microscopy, HR-FIELD EMISSION SEM, Auriga Zeiss. La composizione superficiale degli elettrodi è stata ottenuta mediante spettroscopia di dispersione di energia (EDS probe, Bruker).

Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in condizioni di riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR). E' stato utilizzato uno FTIR Alpha Bruker equipaggiato di un cristallo ATR in Diamante. Gli esperimenti sono stati condotti in glove box in atmosfera di Ar anidro al fine di preservarli dal contatto con l'aria.

Gli esperimenti di spettroscopia di emissione di fotoelettroni da raggi X (XPS) sono stati condotti con uno spettrofotometro Phoibos 100-MCD5 (SPECS GmBH) usando una radiazione non monocromatizzata AlK a 1486.6 eV che opera a una accelerazione di 10 kV e una corrente di 10 mA. Gli spettri di fotoemissione sono stati collezionati con un analizzatore FAT con una energia di soglia di 50 eVe canali di ampiezza 1.0 eV (wide) e 0.1 eV (detailed spectra). La ricostruzione spettrale è stata ottenuta con il software CasaXPS² e la scala delle energie è stata calibrata sul segnale di riferimento del carbonio alifatico.³⁻⁴ Nessun segno di degradazione dei campioni è stato rilevato durante l'acquisizione degli spettri di fotoemissione.

Preparazione dei film di passivazione artificiali e assemblaggio delle celle elettrochimiche. Tutte le manipolazioni di materiali sensibili ai costituenti dell'atmosfera sono state condotte in una Glove box sotto Ar purificato (Iteco Eng SGS30, ppm H₂O<0.1) così come la preparazione e il disassemblaggio di celle elettrochimiche. Le celle elettrochimiche utilizzate sono state EL-CELL ECC-std: dischi di diametro di 10 mm di litio metallico (Chemetall) sono stati accoppiati in configurazione simmetrica separati da un disco di fibra di vetro (Whatman) imbevuto di elettrolita aprotico. L'elettrolita utilizzato è stato generalmente una soluzione 1 m di LiPF₆ disciolto in una soluzione di ethylene carbonate e dimethyl carbonate (EC:DMC) in rapporto in volume 1:1 (Solvionic).

Ciclazioni galvanostatiche (CG). E' stato utilizzato il ciclatore galvanostatico MTI battery analyser (8 channels, 1 mA). Le celle sono state termostatate a 30°C in una stufa Memmert (fluttuazione termica ΔT <0.1°/h).

I campioni anode-less metallici nanostrutturati sono stati ottenuti mediante *patterning* superficiale ordinato sfruttando la tecnica LIPPS. La nanostrutturaizone LIPSS è stata ottenuta mediante un laser Spectra Physics Spitfire Amplifier linearly polarized Ti:Sapphire al femtosecondo ($\tau = 120$ fs; $\lambda = 800$ nm, $\nu = 1$ kHz) focalizzato

sui fogli metallici. I fogli metallici sono stati posizionati in un porta campione motorizzato per indurre una omogenea nanostrutturazione in area rotonde di dimensioni controllate. Una varietà di condizioni di ablazione LIPSS è stata esplorata al fine di controllare in modo accurato la morfologia finale ottenuta sullo specifico target. Le condizioni sperimentali per la mesostruttura ottimizzata cosiddetta LIPSS2sono: scanning speed e interline distance of 1500 μ m/s e 20 μ m, accumulation 86 effective laser pulses, fluence 0.5 J/cm²

Sono stati condotti anche esperimenti di cronopontenziometria a densità di corrente controllata col fine di derivare gli andamenti delle sovratensioni durante i processi di stripping/deposition. Nello specifico il protocollo di analisi ha previsto un test a correnti crescenti (11 cicli a 0.01 mAcm⁻², 11 cicli a 0.2 mAcm⁻², 11 cicli a 0.4 mAcm⁻². Le sovratensioni sono state valutate al decimo ciclo sia in plating che in stripping per ciascuna densità di corrente.

3.3 Estensione dello studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici Cu@LIPPS e SS@LIPSS2 con differenti nanostrutturazioni.

Lo studio dell'elettrodeposizione del litio metallico è stato approfondito superando la configurazione di cella elettrochimica simmetrica Li/Li per affrontare l'identificazione del substrato metallico ottimale per la massimizzazione della reversibilità del processo. L'obiettivo di questa attività è volto all'ottimizzazione di un elettrodo negativo lithium-less (cioè privo di litio metallico) in grado di supportare cicli elettrochimici ripetuti di stripping/deposition di litio metallico con elevata efficienza coulombica.

Nel report 2020 sono stati valutati quattro substrati metallici:

- 1. Rame metallico rugoso (MTI Corp, Cu)
- 2. Rame metallico ricoperto da un film composito a base carboniosa (MTI Corp, Cu@C)
- 3. Acciaio (MTI Corp, SS)
- 4. Acciaio (MTI Corp) sottoposto ad un ciclo di nanoablazione mediante tecnica LIPSS (Laser-induced periodic surface structures, SS@LIPPS1)

Tale studio è stato approfondito estendendo l'analisi delle nanostrutturazioni LIPSS:

- 5. Rame metallico (MTI Corp, Cu) sottoposto ad un ciclo di nanoablazione mediante tecnica LIPSS (Laser-induced periodic surface structures, Cu@LIPPS1)
- 6. Acciaio (MTI Corp) sottoposto ad un ciclo di nanoablazione mediante tecnica LIPSS in condizioni ottimizzate (Laser-induced periodic surface structures, SS@LIPPS2)

I campioni LIPSS sono stati ottenuti mediante nanostrutturazione superficiale ordinata. La tecnica LIPPS è un processo di nanoablazione controllata mediante laser quasi focalizzati su superfici in grado di produrre nanostrutturazioni periodiche⁵⁻⁶. Una rappresentazione schematica del processo LIPPS, comparato alla ablazione laser diretta ottenuta per focalizzazione puntuale, è riportata nella figura 1.

Gli esperimenti LIPPS sono stati condotti in collaborazione con la Prof.ssa Angela De Bonis e la Dr.ssa Mariangela Curcio dell'Università della Basilicata e del Dr. Antonino Santagata del ISM-CNR.

Le morfologie dei due nuovi substrati metallici investigati sono state studiate mediante tecnica SEM: le corrispondenti microscopie sono rappresentate nelle figure 2 e 3.







Figura 1. Rappresentazione schematica del processo LIPPS, comparato alla ablazione laser diretta ottenuta per focalizzazione puntuale



Figura 2. Microscopie elettroniche a scansione delle superficie metalliche degli elettrodi Cu@LIPPS1

Le morfologie degli elettrodi di rame LIPSS presentano i cosiddetti *ripples* indotti dalla nanostrutturazione laser. La morfologia ottenuta è analoga a quella indotta sulla prima generazione di elettrodi SS@LIPSS1 come mostrato nel rapporto tecnico 2020. Nello specifico si osservano ripples lineari paralleli della lunghezza di alcuni micron e di larghezza submicrometrica. La profondità dei ripples lineari cade nel range 50-200 nanometri: una valutazione accurata mediante atomic force microscopy è in corso.

Al contrario la seconda generazione di elettrodi LIPSS ottenuta dalla nanostrutturazione laser di superfici di acciaio (SS@LIPSS2) presenta ripples molto più sottili, più profondi, distribuiti in modo omogeno sulla superficie e con bordi molto ben definiti. Infatti nella micrografia ad ingrandimenti maggiori sulla superficie di Cu@LIPSS1 è possibile notare una maggiore presenza di irregolarità rispetto al SS@LIPSS2. Questa difformità morfologia è ragionevolmente ascrivibile alla reattività rilevante del rame con l'ossigeno atmosferico. La nanostrutturazione LIPSS, infatti, avviene in aria: nel fuoco dell'impulso laser si possono raggiungere temperature estremamente elevate che possono favorire l'ossidazione degli strati esterni del substrato metallico parallelamente alla loro nanostrutturazione periodica.



Figura 3. Microscopie elettroniche a scansione delle superficie metalliche degli elettrodi SS@LIPPS2

Questi elettrodi metallici sono stati assemblati in celle al litio in configurazione asimmetrica utilizzando un separatore di Celgard (El Cell Gmbt) secondo il seguente schema:

(+) Elettrodo metallico / EC:DMC 1:1 vol LiPF₆ 1 m on Celgard / Li (-)

Le celle assemblate sono state sottoposte a test galvanostatici nel quale l'elettrodo positivo è stato fissato come elettrodo di lavoro. Durante la scarica all'elettrodo positivo ha luogo il processo di plating del litio mentre durante la carica ha luogo il processo di stripping elettrochimico.





Una rappresentazione del profilo di potenziale tipico è riportata nella figura 4 insieme all'andamento delle efficienze coulombiche in funzione del numero di cicli di scarica/carica. E' evidente che la capacità misurata durante i processi di stripping è sistematicamente minore di quella durante i processi di deposition: questo comporta inevitabilmente una efficienza coulombica ($CE=Q_{strip}/Q_{dep}$) minore del 100%. La capacità in carica è limitata dalla capacità in scarica poiché l'elettrodo positivo è lithium-less e quindi siamo in una condizione analoga a quella degli elettrodi negativi ad intercalazione. Questo comporta che ogni perdita di capacità tra carica e scarica è riconducibile a due fenomeni:⁷

- 1. La degradazione dell'elettrolita a potenziali al di sotto del limite di stabilità catodico dei solventi a base carbonato;
- 2. La formazione di dead-lithium in seguito alla rottura della continuità elettrica lungo il dendrite indotta da stripping selettivo sulla base delle ramificazioni.



Figura 4. Rappresentazione (a) del profilo di potenziale tipico di una cella asimmetrica Cu/Li insieme all'andamento delle (b) efficienze coulombiche in funzione del numero di cicli di scarica/carica.

Questo test elettrochimico è quindi una verifica sperimentale molto severa del merito relativo di substrati e a-SEI nella capacità di promuovere processi di elettrodeposizione ed elettrodissoluzione del litio metallico con elevata reversibilità chimica ed elettrochimica.

Nella figura 5 sono riportate le prestazioni elettrochimiche in termini di efficienza coulombica del substrato anodeless Cu@LIPSS1.



Figura 5. Prestazioni elettrochimiche (CE, efficienza coulombica) del substrato Cu@LIPSS1 e andamento delle sovratensioni medie in funzione dei cicli per J=0.25 mAcm⁻² e Q_{limit}=0.25 mAhcm⁻².

La reversibilità del processo di deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio sul substrato Cu@LIPSS1 è inferiore al 90% durante tutto l'esperimento. Questo dato è insoddisfacente seppur maggiore della corrispondente prestazione del rame non nanostrutturato (Cu) e del rame ricoperto da uno strato di carbonio C@Cu, substrati entrambi analizzati nel report 2020.

Al fine di valutare e confrontare la cinetica elettrodica di stripping/deposition del litio sui vari substrati metallici sono state effettuate delle misure dell'andamento delle sovratensioni anodiche e catodiche su celle asimmetriche in funzione della corrente applicata. Nella figura 6 sono riportati gli andamenti per l'elettrodo Cu@LIPSS1.



Figura 6. Grafico dell'andamento della densità di corrente rispetto alle sovratensioni (Plot di Tafel) relativo all'elettrodo Cu@LIPSS1.

Considerando l'equazione di Butler-Volmer:

$$J = J_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\beta F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\beta)F \eta}{RT}} \right\}$$

Nel limite di alte sovratensioni, la densità di corrente di scambio (J_0) e il coefficiente di simmetria anodico della barriera (β) possono essere ricavati dalla regressione lineare del plot di Tafel mostrato in figura 6 e per l'elettrodo Cu@LIPSS1 risultano essere:

 $J_0=0.054 \pm 0.02 \text{ mAcm}^{-2}$

 β =0.49 ± 0.44

Passando alle prestazioni del secondo substrato a base acciaio (SS@LIPSS2) con nanomorfologia ottimizzata ottenuta con la tecnica LIPSS, nella figura 7 sono riportate le prestazioni elettrochimiche in termini di efficienza coulombica e andamento delle sovratensioni.

La reversibilità del processo di deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio sul substrato SS@LIPSS2 raggiunge il 100% nella quasi totalità dei cicli di carica e scarica con pochi dati dispersi con efficienza minore. Questo dato è estremamente soddisfacente e ben superiore rispetto alla corrispondente prestazione del SS





non nanostrutturato (SS) e del SS nanostrutturato con la tecnica LIPSS di prima generazione (SS@LIPSS1), substrati entrambi analizzati nel report 2020.



Figura 7. Prestazioni elettrochimiche (CE, efficienza coulombica) del substrato SS@LIPSS2 e andamento delle sovratensioni medie in funzione dei cicli per J=0.25 mAcm⁻² e Q_{limit}=0.25 mAhcm⁻².

L'analisi delle sovratensioni in funzione della densità di corrente applicata è stata condotta anche per il substrato SS@LIPSS2 come mostrato nella figura 8.



Figura 8. Grafico dell'andamento della densità di corrente rispetto alle sovratensioni (Plot di Tafel) relativo all'elettrodo SS@LIPSS2.

La densità di corrente di scambio (J_0) e il coefficiente di simmetria anodico della barriera (β) possono essere ricavati dalla regressione lineare del plot di Tafel mostrato in figura 8 e per l'elettrodo SS@LIPSS2 risultano essere:

 $J_0=0.058 \pm 0.021 mAcm^{-2}$

 β =0.415 ± 0.13

Le analisi delle sovratensioni sono state estese a tutti gli elettrodi metallici anode-less studiati anche nel report 2020 come mostrato nella figura 9.



Figura 9. Grafico dell'andamento della densità di corrente rispetto alle sovratensioni (Plot di Tafel) relativo agli elettrodi: (a) Cu, (b) Cu@C, (c) SS, (d) SS@LIPSS1.

La densità di corrente di scambio (J_0) e il coefficiente di simmetria anodico della barriera (β) ricavati dalla regressione lineare del plot di Tafel riassunti nella tabella 1.

Tabella 1. Sommario delle correnti di scambio e del coefficiente di simmetria anodica per i 4 substrati metallici st	udiati
nel rapporto tecnico 2020.	

	Exchange current J ₀ /mAcm ⁻²	Anodic charge transfer coefficient b
SS	0.016±0.006	0.509±0.190
Cu	0.044±0.007	0.539±0.006
Cu@C	0.161±0.010	0.525±0.033
SS@LIPSS1	0.020±0.003	0.511±0.0353





3.4 Ottimizzazione e caratterizzazione, chimico-fisica elettrochimica e post mortem, di elettrodi multistrato tipologia L³ME

Al fine di implementare ulteriormente le prestazioni dei substrati anodeless andando oltre le tipologie LIPSS dimostrate nel rapporto tecnico 2020 e nella sezione 3.3 precedente, è stata studiata la modifica del substrato SS@LIPSS2 mediante la deposizione di un film di passivazione artificiale con composizione controllata, come ottimizzato nel rapporto tecnico 2020 e identificato con la sigla a-SEI1 (vedi sotto per maggiori dettagli). Nella figura 10 è mostrata la strategia di manifattura degli elettrodi multistrato indicati come L³ME (lithium-less lithium metal electrodes).



Figura 10. Schema di manifattura degli elettrodi L³ME

Il film di passivazione artificiale è stato depositato in glove box sotto Ar purificato mediante casting sul substrato metallico di una soluzione precursore costituita da polietilene ossido (150kD) e LiNO₃ sciolti in acetonitrile. La morfologia superficiale degli elettrodi L³ME è mostrata nella figura 11 nella quale sono confrontate le micrografie elettroniche a scansione dei substrati SS, SS@LIPSS2 e L³ME.



Figura 11. Microscopie SEM delle superficie metalliche degli elettrodi SS, SS@LIPPS2 e L³ME

Appare evidente come la deposizione del film artificiale copre in modo omogeneo la superficie dell'elettrodo SS@LIPSS2. L'omogeneità composizionale della superficie dell'elettrodo L³ME è stata dimostrata mediante l'analisi delle mappe di emissione X ottenute mediante spettroscopia EDX come mostrato in figura 12.



Figura 12. Mappe composizionali derivate dagli spettri di emissione X delle soglie K del (a) carbonio, (b) ossigeno e (c) azoto, registrati mediante spettroscopia EDX durante gli esperimenti SEM per l'elettrodo L³ME

La speciazione delle specie superficiali sugli elettrodi L³ME è stata studiata mediante spettroscopia di fotoelettroni da raggi X (XPS) come mostrato nella figura 13.^{4,8}



Figura 13. (a) spettri XPS wide degli elettrodi SS, SS@LIPSS2 e L3ME e regioni dettagliate di fotoemissione relative agli orbitali (b) O 1s, (c) N 1s e (d) C 1s per il campione L³ME.

Gli spettri XPS confermano che il film di passivazione artificiale depositato sulla superficie degli elettrodi L³ME è costituito da PEO, LiNO₃ e tracce di nitriti e acetonitrile.





Nella figura 14 sono riportate le prestazioni elettrochimiche in termini di efficienza coulombica del substrato anodeless Cu@LIPSS1.



Figura 14. Prestazioni elettrochimiche (CE, efficienza coulombica) del substrato L³ME confrontato con gli elettrodi di Cu, e andamento comparato dei rispettivi profili di potenziale per J=0.25 mAcm⁻² e Q_{limit}=0.25 mAhcm⁻².

La reversibilità del processo di deposizione/dissoluzione elettrochimica del litio sul substrato L³ME è straordinaria: dopo un valore di circa 50% nel 1° ciclo di scarica/carica, l'efficienza coulombica approssima il 100% in tutti i seguenti 200 cicli. Questo dato è notevolissimo e incrementa l'ottima prestazione già ottenuta per il substrato SS@LIPSS2 mostrato nella figura 7.

Passando all'analisi dei parametri cinetici della elettrodeposizione/elettrodissoluzione del litio su L³ME, nella figura 15 sono riportati gli andamenti delle sovratensioni in plating/stripping registrati in funzione della densità di corrente per l'elettrodo L³ME confrontati con il rame.

La densità di corrente di scambio (J₀) e il coefficiente di simmetria anodico della barriera (β) possono essere ricavati dalla regressione non-lineare dell'equazione di Butler-Volmer e per l'elettrodo L³ME sono:

 $J_0=0.137 \pm 0.049 \text{ mAcm}^{-2}$

 β =0.392± 0.097

Apparentemente la corrente di scambio per L³ME è superiore rispetto a qualunque altro elettrodo metallico con l'eccezione di Cu@C (vedi tabella 1) che però ha un'area superficiale molto superiore all'area geometrica proprio in virtù del coating con carbonio nanostrutturato (vedi rapporto tecnico 2020).



Figura 15. Grafico dell'andamento della densità di corrente rispetto alle sovratensioni (Plot di Tafel) relativo all'elettrodo L³ME confrontato con Cu

Inoltre, è rilevante osservare che il parametro di simmetria anodica è il minore tra quelli stimati su tutti gli altri substrati. Questa evidenza suggerisce che la mesostrutturazione combinata con l'a-SEI rallentano la cinetica del processo di ossidazione (stripping) rispetto all'ossidazione (plating) in una generale migliore elettrocatalisi del processo complessivo.

3.5 Prestazioni di celle litio-ione complete anodeless con catodi a base di ossidi misti a strati di litio e metalli di transizione, elettrodi negativi di tipo L³ME ed elettroliti liquidi convenzionali

Al fine di dimostrare la realizzabilità di batterie anodeless (aLiB, anodeless Li-ion battery) che non abbiano un materiale attivo all'elettrodo negativo e sfruttino la reazione di plating/stripping del litio sono state assemblate due differenti formulazioni a confronto:

- aLIB1. (-) Cu / EC:DMC LiPF₆ 1m / NCA (+)
- aLIB2. (-) $L^{3}ME / EC:DMC LiPF_{6} 1m / NCA (+)$

Entrambe le formulazioni (aLIB1 e aLIB2) hanno elettrodi positivi commerciali di tipologia NCA della Customcells. Si tratta di materiali elettrodici di capacità nominale 3.5 mAhcm⁻² a base di un ossido misto di cobalto, alluminio, nichel e litio. La prima formulazione utilizza come elettrodo anodeless negativo un foglio di rame (Cu) mentre la seconda formulazione incorpora un elettrodo multistrato di tipologia L³ME (vedi sezione 3.4).

Le prestazioni galvanostatiche del materiale elettropositivo sono state preliminarmente verificate in semicella al litio e in cella Li-ione completa con tre differenti materiali elettronegativi (grafite C, ossido di titanio TO e titanato di litio LTO). Gli elettrodi di grafite e titanato di litio sono commerciali (Customcells) mentre l'elettrodo di ossido di titanio è stato sintetizzato mediante una metodologia validata in laboratorio e riportata in ref.9.

Le prestazioni galvanostatiche a due differenti C-rates in semicella al litio sono mostrate nella figura 16.







Figura 16. Prestazioni in semicella al litio del materiale elettropositivo commerciale NCA (Customcells).

Le prestazioni galvanostatiche cella completa Li-ione usando tre differenti materiali elettronegativi sono mostrate nella figura 17.



Figura 17. Prestazioni in cella litio-ione completa del materiale elettropositivo commerciale NCA (Customcells) accoppiato a tre differenti materiali elettronegativi.

Il materiale NCA è in grado di dare eccellenti prestazioni stabili a differenti C-rates a temperatura ambiente sia in semicella che in celle Li-ione. In particolare, la formulazione NCA/C è apparentemente quella che fornisce la migliore performance.

Le prestazioni delle celle elettrochimiche anodeless nelle formulazioni aLIB1 e aLIB2 sono riportate nella figura 18.



Figura 18. Prestazioni in ciclazioni galvanostatiche delle celle anodeless aLIB1 e aLIB2.

Risulta evidente dal confronto delle prestazioni tra le celle aLIB1 e aLIB2 che l'uso di elettrodi L³ME incrementa la *calendar life* della batteria di oltre 4 volte passando da un fallimento di cella al 24 ciclo per aLIB1 a un fallimento di cella al ciclo 112 per aLIB2 a densità di corrente pari a J=0.25 mAcm⁻² con capacità limite di 0.25 mAhcm⁻². E' da notare che la cella aLIB2 è in grado di dare discrete prestazioni anche in condizioni di ciclazioni più severe J= 1 mAcm⁻² e Q= 1.0 mAhcm⁻².

L'andamento delle differenze di potenziale di cella nelle ciclazioni galvanostatiche per le due formulazioni anodeless sono riportati nella figura 19.



Figura 19. Profili di differenza di voltaggio di cella osservati durante le ciclazioni galvanostatiche delle celle anodeless aLIB1 e aLIB2.

Gli andamenti delle differenze di potenziale di cella di entrambe le formulazioni sono molto variabili al procedere della ciclazione galvanostatica. In effetti mentre il primo ciclo è piuttosto irregolare per entrambe le formulazioni, già al decimo ciclo si osserva un maggiore reversibilità e un profilo "slope" monotono. Per la formulazione aLIB2 nella quale sono stati utilizzati elettrodi L³ME, al centesimo l'andamento della differenza di potenziale di cella è molto regolare con un potenziale medio di carica e scarica >4.1 V ed una isteresi di potenziale minima.

Entrambe le formulazioni purtroppo falliscono dopo un numero limitato di cicli. La ragione della limitata *calendar life* di queste due formulazioni deve essere approfondita ma qualitativamente può essere correlata all'accumularsi di perdite di capacità irreversibile ciclo dopo ciclo che consumano il litio disponibile nella cella





accumulandolo in prodotti insolubili di degrado senza attività redox. E' da notare che il fallimento della cella è ascrivibile ad entrambi gli elettrodi perché ai limiti funzionali dell'elettrodo L³ME si possono aggiungere anche quelli dell'elettrodo NCA. Infatti, in questo rapporto tecnico e in questa attività di ricerca si è voluta realizzare una dimostrazione fondamentale dell'idea tecnologica più che approfondire aspetti collaterali, seppur necessari. In particolare, è possibile che la realizzazione di processi di attivazione e formazione con specifici protocolli di ciclazione possa avere un impatto rilevante e pertanto richiedono ulteriori rilevanti approfondimenti.

Conclusioni

Le attività del terzo anno di attività si sono articolate su tre principali obiettivi:

1) Estensione dello studio dell'elettrodeposizione del litio metallico su substrati metallici nanostrutturati.

2) Ottimizzazione e caratterizzazione, chimico-fisica ed elettrochimica di elettrodi multistrato tipologia L³ME ottenuti mediante nanostrutturazione superficiale con tecnica LIPSS e deposizione di a-SEI.

2) Prestazioni di celle litio-ione complete anodeless con catodi a base di ossidi misti a strati di litio e metalli di transizione, elettrodi negativi di tipo L³ME ed elettroliti liquidi convenzionali.

Nella prima attività si è dimostrato che l'ottimizzazione delle condizioni di nanostrutturaizone LIPSS di substrati metallici consentono di implementare in modo significativo le prestazioni degli stessi come substrati anodeless in semicella al litio.

Nella seconda attività si è dimostrato come l'accoppiamento sinergico di film di passivazione artificiali a base di PEO e nitrato di litio e substrati metallici SS@LIPSS2 con nanostrutturazione ottimizzata consentono la manifattura di elettrodi anodeless multistrato. Tali elettrodi anodeless denominati L³ME (lithium-less lithium metal electrodes) consentono di ottenere straordinarie reversibilità in ciclazioni galvanostatiche a temperatura ambiente in semicelle al litio. Nello specifico, gli elettrodi L³ME sono in grado di accomodare e promuovere plating e stripping elettrochimico del litio con una reversibilità che si approssima al 100% per centinaia di cicli.

La terza attività ha avuto come obiettivo la dimostrazione sperimentale di una cella litio-ione con elettrodo negativo anodeless. A tale scopo si sono confrontate le prestazioni elettrochimiche di due formulazioni di celle Li-ione anodeless (aLIB) la prima assemblata con elettrodi anodeless a base di rame (benchmark cells, aLIB1) e la seconda formulazione con elettrodi negativi anodeless L³ME (aLIB2). Apparentemente l'uso di elettrodi L³ME incrementa la *calendar life* delle celle anodeless di oltre 4 volte passando da un fallimento di cella al 24° ciclo per aLIB1 a un fallimento di cella al ciclo 112 per aLIB2 per ciclazioni galvanostatiche con densità di corrente pari a J=0.25 mAcm⁻² e capacità limite di 0.25 mAhcm⁻². Questo risultato seppur preliminare dimostra la validità dell'approccio anodeless con elettrodi con superfici nanostrutturate con tecnica LIPSS e funzionalizzati con film di passivazione artificiale.

4 Pubblicazioni prodotte nell'ambito del progetto "Protezione del Litio metallico"

Santagata, A., Pace, M.L., Trucchi, D.M., Curcio, M., De Bonis, A., Teghil, R., Carboni, N., Sette, A., Mesine, L., Ceppetelli, A., Silvestri, L., Gislon, P., Elia, G.A., Falco, M., Lingua, G., Gerbaldi, C., Navarra, M.A., Brutti, S. Towards anode-less lithium metal negative electrodes for secondary aprotic batteries (2022) *submitted for publication*

Simari, C., Tuccillo, M., Brutti, S., Nicotera, I. Sodiated Nafion membranes for sodium metal aprotic batteries (2022) Electrochimica Acta, 410, art. no. 139936 DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139936

Curcio, M., Brutti, S., Caripoti, L., De Bonis, A., Teghil, R. Laser irradiation of a bio-waste derived carbon unlocks performance enhancement in secondary lithium batteries (2021) Nanomaterials, 11 (12), art. no. 3183. DOI: 10.3390/nano11123183

Ferrari, S., Falco, M., Muñoz-García, A.B., Bonomo, M., Brutti, S., Pavone, M., Gerbaldi, C. Solid-State Post Li Metal Ion Batteries: A Sustainable Forthcoming Reality? (2021) Advanced Energy Materials, 11 (43), art. no. 2100785, . DOI: 10.1002/aenm.202100785

Curcio, M., De Bonis, A., Brutti, S., Santagata, A., Teghil, R. Pulsed laser deposition of thin films of TiO2 for Li-ion batteries (2021) Applied Surface Science Advances, 4, art. no. 100090, . DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100090

Pierini, A., Brutti, S., Bodo, E. Superoxide Anion Disproportionation Induced by Li+ and H+: Pathways to 1O2 Release in Li-O2 Batteries (2020) ChemPhysChem, 21, 2060-2067 DOI: 10.1002/cphc.202000318

Munoz-Garcia, A.B., Tirri, B., Capone, I., Matic, A., Pavone, M., Brutti, S. Structural evolution of disordered LiCo1/3Fe1/3Mn1/3PO4 in lithium batteries uncovered (2020) Journal of Materials Chemistry A, 8, art. no. 19641





5. Riferimenti bibliografici

- 1. Koo, D.; Ha, S.; Kim, D.-M.; Lee, K.T. Recent Approaches to Improving Lithium Metal Electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *6*, 70–76, doi:10.1016/J.COELEC.2017.10.006.
- 2. Walton, John. *Peak Fitting with CasaXPS : A Casa Pocket Book*; Acolyte Science, 2010; ISBN 9780954953317.
- 3. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database Available online: http://srdata.nist.gov/xps/.
- 4. Wood, K.N.; Teeter, G. XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction. *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 4493–4504, doi:10.1021/acsaem.8b00406.
- Bonse, J.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Implications of Transient Changes of Optical and Surface Properties of Solids during Femtosecond Laser Pulse Irradiation to the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures. In Proceedings of the Applied Surface Science; Elsevier B.V., April 1 2011; Vol. 257, pp. 5420–5423.
- Barb, R.A.; Hrelescu, C.; Dong, L.; Heitz, J.; Siegel, J.; Slepicka, P.; Vosmanska, V.; Svorcik, V.; Magnus, B.; Marksteiner, R.; et al. Laser-Induced Periodic Surface Structures on Polymers for Formation of Gold Nanowires and Activation of Human Cells. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 2014, 117, 295–300, doi:10.1007/s00339-013-8219-9.
- 7. Steiger, J.; Kramer, D.; Mönig, R. Microscopic Observations of the Formation, Growth and Shrinkage of Lithium Moss during Electrodeposition and Dissolution. *Electrochimica Acta* **2014**, *136*, 529–536, doi:10.1016/j.electacta.2014.05.120.
- 8. Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6332–6341, doi:10.1016/j.electacta.2010.05.072.
- 9 Liu, Z., Andreev, Y.G., Robert Armstrong, A., Brutti, S., Ren, Y., Bruce, P.G. Nanostructured TiO2(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries *Progress in Natural Science: Materials International* 2013, 23, 235-244. DOI: 10.1016/j.pnsc.2013.05.001

5 Abbreviazioni ed acronimi

- AM active material
- a-SEI artificial solid electrolyte interphase
- ATR Attenuated Total Reflectance
- CE counter electrode
- CG Galvanostatic cycling
- CHP Chronopotentiometry
- DMC dimethyl carbonate
- DME dimethoxiethane
- EC ethylene carbonate
- FTIR Fast Fourier Infrared Spectroscopy
- LIB lithium ion battery
- LMB lithium metal battery
- LTO lithium titanate
- n-SEI natural solid electrolyte interphase
- PEO polyethylene oxide
- SEI solid electrolyte interphase
- SHE Standard hydrogen electrode
- TEGDME tetraethyelene glyme dimethyl ether
- THF tetrahydrofurane
- TO titanium oxide
- WE working electrode
- XPS X-ray photoemission spectroscopy





Curriculum Vitae Europass		
Informazioni personali		
	Sergio Brutti	
Indirizzo	Dipartimento di Chimica, Università di Roma La Sapienza. P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma	
Telefono	+390649913640	
E-mail	Sergio.brutti@uniroma1.it	
Cittadinanza	Italiana	
Data di nascita	2 Febbraio 1976	
Professione	Professore Associato a tempo indeterminato confermato (settore disciplinare Chim/02 Chimica Fisica)	
Esperienze di studio e professionali	Laurea in Chimica (v.o.quinquennale) il 19 maggio 2000 e Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche il 19 gennaio 2004presso Univ. Roma La Sapienza (Relatore: G.Balducci); academic visitor presso University of Tokyo durante il dottorato di ricerca.	
	Dal 2004 al 2011 ho avuto numerose esperienze come Post-Doc presso l'Università di Roma La Sapienza (G.De Maria, B.Scrosati, G.Gigli), Università di Roma Tre (G.Cerri), University of Oxford-UK (D.G.Pettifor), University of Thessaloniki-Greece (K.Aifantis), Unviersity of St Andrews-UK (P.G.Bruce)	
	Dal dicembre 2011 ho ricoperto il ruolo di Ricercatore Universitario a tempo indeterminato presso l'Università della Basilicata; e dopo il trasferimento nel dicembre 2018 presso l'Università di Roma La Sapienza dove sono Professore Associato dal settembre 2020.	
	Autore di 120 pubblicazioni nell'ambito della Scienze dei Materiali e della Chimica Fisica dei Solidi su rivista internazionale peer-reviewed	
	Responsabile o membro partecipante di numerosi progetti di ricerca locali, nazionali e europei (FIRB2010, PRIN 2010/2011, progetti di trasferimento tecnologico Basilicata- Innovazione, FESR "Smartcities", PAR2017-18, AdP 2019-2021 H2020, Gruppi di Ricerca Regione Lazio)	
	Dal 2019 membro del direttivo della Divisione di Chimica Fisica della Società Chimica Italiana	
	Membro dei comitati organizzatori dei Festival della Chimica della sezione Basilicata della Società Chimica Italiana nel 2016, 2017 e 2018 e del 2° Convegno di Didattica delle Scienze; membro dell'editorial board di Crystal e Nanomaterials (MDPI), Chair o co-Chair del Workshop Divisionale della Divisione di Chimica Fisica della Società Chimica Italiana nel 2020 e del Congresso IWES2021 nel febbraio 2021.	

Roma, Febbraio 2022

Prof. Sergio Brutti