



Marco Agostini<sup>a</sup>, Giovanni Battista Appetecchi<sup>b</sup>, Sergio Brutti<sup>a</sup>,  
Fausto Croce<sup>c</sup>, Jusef Hassoun<sup>d</sup>, Maria Assunta Navarra<sup>a</sup>,  
Stefania Panero<sup>a</sup>, Stefano Passerini<sup>e,f</sup>, Priscilla Reale<sup>b</sup>

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.1.19>

<sup>a</sup>Sapienza Università di Roma, Italia

<sup>b</sup>Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA), Italia

<sup>c</sup>Università degli Studi G. D'Annunzio Chieti-Pescara, Italia

<sup>d</sup>Università degli Studi di Ferrara, Italia

<sup>e</sup>Helmholtz Institute Ulm - Karlsruhe Institute of Technology, Germania

<sup>f</sup>Austrian Institute of Technology, Austria

## BRUNO SCROSATI, LO SCIENZIATO DELLE BATTERIE

*Il Prof. Scrosati lascia un'impronta indelebile nelle scienze chimiche e nelle tecnologie elettrochimiche di accumulo e conversione dell'energia, in particolare nella ricerca sulle batterie al litio. I suoi studi pionieristici su nuovi materiali, sia elettrodici che elettrolitici, hanno portato allo sviluppo di batterie più efficienti e durature, rivoluzionando lo scenario energetico. La sua passione per la ricerca e la sua straordinaria capacità di insegnamento hanno ispirato generazioni di ricercatori.*



### I materiali ad intercalazione nelle batterie litio-ione Elettrodi positivi

A partire dagli anni Novanta Bruno Scrosati ha contribuito con le sue ricerche alla diffusione delle bat-

terie litio-ione (LIB) mediante lo studio di materiali catodici lamellari, quali  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) e  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA), caratterizzati da un inferiore contenuto di Co, maggiore compatibilità ambientale, promettenti capacità e stabilità, nonché minor costo rispetto al convenzionale  $\text{LiCoO}_2$ . Si è anche dedicato, tra i primi, a strutture alternative, ad esempio l'olivina  $\text{LiFePO}_4$ , un catodo poli-anionico sostenibile e notevolmente stabile, utilizzato nelle LIB commerciali già all'inizio degli anni Duemila [1]. Ulteriori ricerche sono state da lui rivolte alle olivine sostituite, quali  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  e  $\text{LiCoPO}_4$  per ottenere una tensione di lavoro più elevata. Una classe emergente di catodi ad alta energia, studiata da Bruno Scrosati, è rappresentata dalle strutture a spinello, come  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , che operano fino ad alti voltaggi [2]. Infine, fondamentale e pionieristico è stato l'interesse da lui rivolto a sistemi innovativi con catodo ad ossigeno ( $\text{Li|O}_2$ ) o a base di zolfo ( $\text{Li|S}$ ) ad altissima densità di energia e rilevante sostenibilità [3], che verranno discussi in seguito. Lo schema in Fig. 1 mostra lo sviluppo dei materiali catodici per batterie Li-ione a cui Bruno Scrosati ha contribuito [4].

Bruno Scrosati, prima di essere eletto Presidente della Società Chimica Italiana (1996-1998), era stato Presidente della Divisione di Elettrochimica della SCI (1993-1995). È stato il primo Presidente non americano della Electrochemical Society (2003-2004), Fellow della stessa società e della IUPAC. Ha ricevuto il titolo di Doctor in Science *honoris causa* dall'Università di St. Andrews, Scozia (1996), l'Honorary Doctorate in Science and Technology da Chalmers University of Technology, Svezia (2008) e dalla University of Ulm, Germania (2012). Tra i riconoscimenti più rilevanti, ricordiamo il Research Award della Battery Division della Electrochemical Society (1997), il premio Italgas, Science and Environment, XVI edizione (2004), la medaglia Alessandro Volta della sezione europea dell'Electrochemical Society (2006), il "Sigillo d'Oro" della Società Chimica Italiana (2007) e il premio De Nora dell'Electrochemical Society (2012).

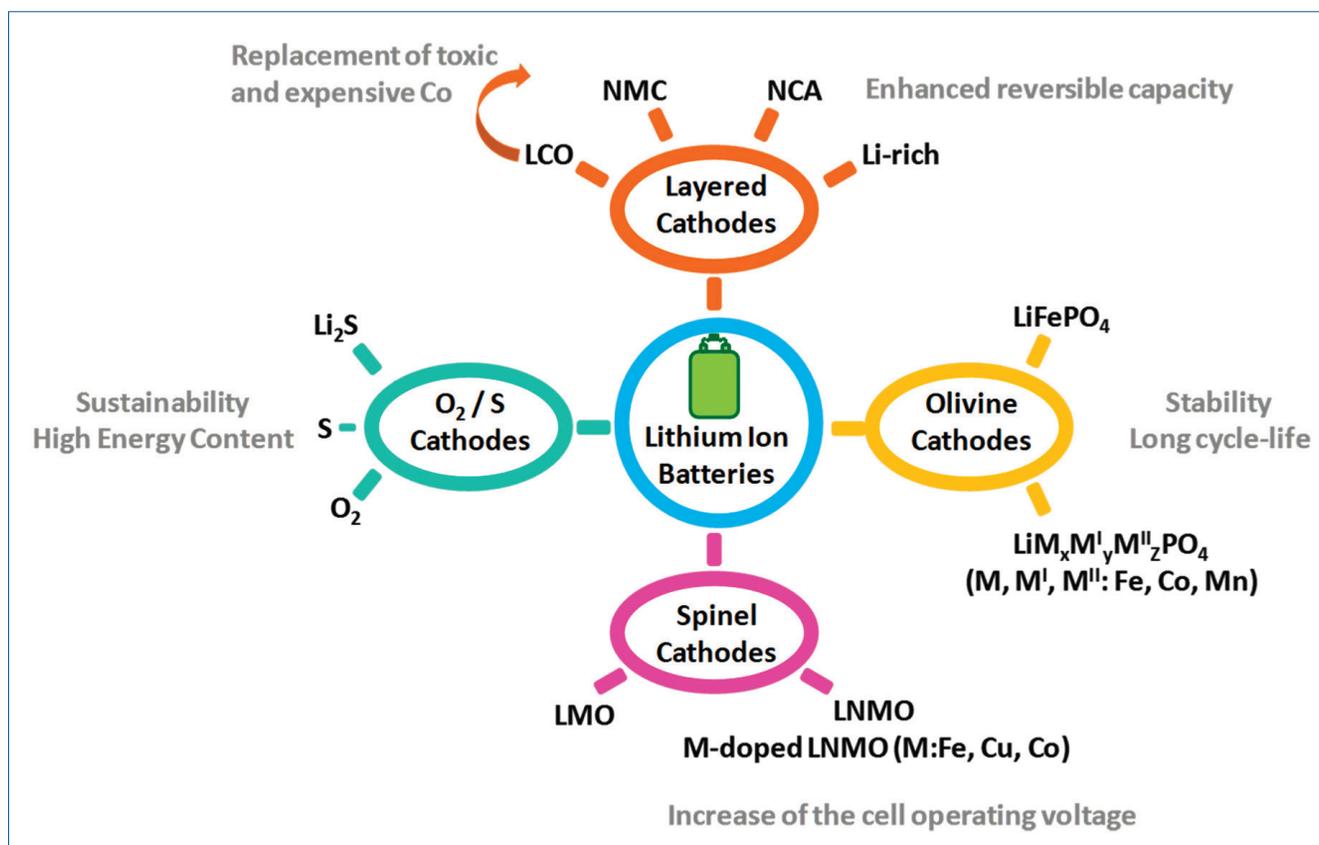


Fig. 1 - I materiali catodici sviluppati per le batterie litio-ione, da [4] con autorizzazione (copyright Royal Society of Chemistry)

## Elettrodi negativi

Nel 1980 Bruno Scrosati pubblicava il lavoro pionieristico “A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes” [5] che realizzava concretamente l’intuizione di Armand [6] di sostituire l’elettrodo negativo di litio metallico con un secondo elettrodo ad intercalazione.

Negli anni successivi, Bruno Scrosati è andato anche oltre il concetto di materiali ad intercalazione, arrivando a proporre elettrodi negativi a conversione e ad alligazione.

Di grande interesse sono i lavori su grafiti naturali chimicamente modificate con potassio, su carboni pirolitici, e recentemente sul grafene. Lo studio di materiali carboniosi, tal quali e come compositi con altri elementi attivi, è stato senz’altro uno dei temi centrali nella ricerca di settore, insieme alla nanostrutturazione, permettendo di sfruttare materiali altrimenti di scarso interesse: ossidi e leghe.

Tra gli ossidi a intercalazione, studi di rilievo sono stati condotti sugli ossidi di titanio  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La nanostrutturazione e la formazione di

compositi con carbone ha successivamente ridestato l’interesse verso ossidi a conversione, fino a quel momento trascurati per le loro complesse cinetiche di reazione, quali  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$ .

Un’altra classe tecnologicamente importante è quella dei sistemi metallici in grado di alligare elettrochimicamente litio, e.g. Al, Sn, Sb, Si, interessanti per le elevate capacità specifiche ma limitati dalle variazioni di volume reticolare che ne compromettono la stabilità meccanica. A tale riguardo, Bruno Scrosati ha proposto con successo il nanoconfinamento in matrice carboniosa ad elevato sviluppo superficiale mediante infiltrazione e successiva riduzione di un precursore organometallico. Elettrodi a base di Sn/C così preparati sono in grado di scambiare  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  a 0,8C, per oltre 200 cicli con totale efficienza [7].

## Gli elettroliti nelle batterie litio-ione I liquidi ionici

Nel settore degli elettroliti, Bruno Scrosati ha intravisto come prioritaria la necessità di incrementare i livelli di sicurezza e stabilità degli elettroliti liquidi



Fig. 2 - Immagine del liquido ionico  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$

aprotici. Tra i primi, si è interessato di liquidi ionici, sali fusi a temperature inferiori a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , proposti nelle batterie come alternativa, non infiammabile e non volatile, ai solventi organici. Il gruppo di ricerca diretto da Bruno Scrosati ha investigato sistemi elettrolitici contenenti il liquido ionico  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$  (butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometilesulfonil)immide, Fig. 2) per batterie sodio-ione. Gli elettroliti  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI-NaTFSI}$  hanno mostrato un punto di fusione attorno a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , risultando interessanti per applicazioni alle basse temperature [8].

Successivamente, sono state studiate formulazioni costituite da  $\text{PYR}_{24}\text{FSI}$  (butiletilpirrolidinio bis(fluorosulfonil)immide) e  $\text{PYR}_{24}\text{TFSI}$ , che hanno mostrato elevata conducibilità ( $10^{-3}\text{ Scm}^{-1}$ ) anche alle basse temperature ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ), ampia stabilità elettrochimica ( $>4\text{ V}$ ) ed applicabilità in celle con catodo  $\text{LiFePO}_4$  ed anodo ad alligazione a base di Sn [9, 10].

Infine, Bruno Scrosati ha mostrato la possibilità di migliorare le caratteristiche dei singoli liquidi ionici combinando opportunamente materiali puri. A questo scopo, sono state studiate miscele di liquidi ionici, costituite da due cationi pirrolidinio, che presentano differenti catene alchiliche laterali,

combinati con l'anione TFSI [11]. Tale approccio ha garantito un trasporto ionico ottimizzato rispetto ai liquidi ionici puri, in particolare a basse temperature.

### Elettroliti polimerici

Altro importante contributo è stato dato da Bruno Scrosati nello sviluppo degli elettroliti polimerici allo stato solido per batterie al litio, proposti più di quattro decenni fa, quando è stata dimostrata la capacità dell'ossido di polietilene (PEO) di sciogliere opportuni sali di litio [12]. In seguito, sono state sviluppate le batterie litio-metallo con elettrolita polimerico, che oggi sono l'unica variante disponibile in commercio di batterie allo stato solido. Negli ultimi tre decenni, sono state proposte e verificate molte modifiche di questo sistema di base, che comportano l'aggiunta di solventi convenzionali a base di carbonati organici, polimeri a basso peso molecolare, e materiali ceramici attivi nella conduzione degli ioni litio [13, 14].

Molti di questi approcci sono ancora in fase di esplorazione per la realizzazione delle LIB e di batterie al litio-metallo (LMB) commerciali. Di partico-

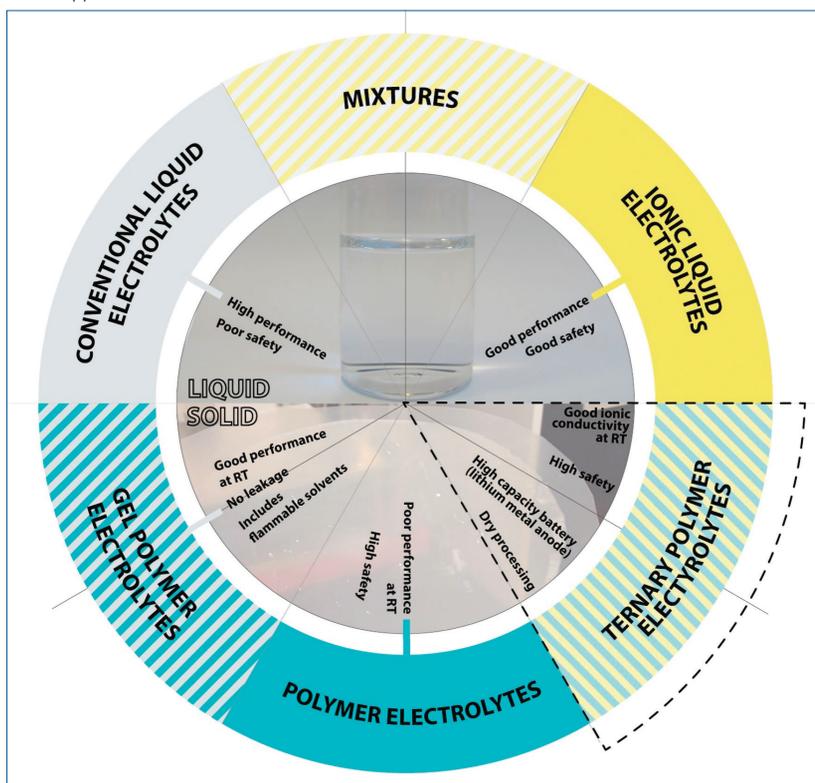


Fig. 3 - Tipologie di elettroliti impiegate nello sviluppo delle LIB e delle LMB, da [15] con autorizzazione (copyright Wiley-VCH Verlag)

lare interesse sono gli elettroliti polimerici ternari, ovvero sistemi conduttori di ioni costituiti da un polimero che incorpora due sali, uno contenente litio e l'altro che introduce anioni aggiuntivi in grado di ridurre la cristallinità delle catene polimeriche [15]. Tra i sali amorfizzanti ben si collocano i liquidi ionici, la cui aggiunta nei sistemi polimero-sale venne proposta nel 1995 [15]. La Fig. 3 riassume la tipologia di elettroliti sviluppati per LIB e LMB con il contributo di Bruno Scrosati.

## Gli elettroliti gel e nanocompositi per batterie e celle a combustibile

Gli elettroliti gel, o elettroliti polimerici gelificati, costituiti da un polimero organico e da uno o più solventi aprotici a basso peso molecolare, rappresentano una via di mezzo fra i polimeri conduttori ionici solvent-free e le soluzioni elettrolitiche non acquose.

In questo settore, il gruppo di ricerca di Bruno Scrosati ha svolto un ruolo di primo piano, focalizzando lo studio sull'applicabilità degli elettroliti gel in dispositivi elettrochimici per la conversione e l'accumulo dell'energia, sia accumulatori basati sul litio (Li-metallico, Li-ione) che celle a combustibile a bassa temperatura.

Le principali matrici polimeriche utilizzate per la realizzazione degli elettroliti gel sono state quelle a base di PAN (poliacrilonitrile) [16], PMMA (polimetilmetacrilato) [17], PVA (polivinilalcol) [18] e PVdF (polivinilidendifluoruro) [19] o loro miscele [20]. I solventi aprotici utilizzati nella preparazione dei gel hanno riguardato gli alchil carbonati ma anche i meno convenzionali liquidi ionici [21] e sali di litio quali  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ .

Agli inizi degli anni Duemila, nello specifico settore delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico, oltre lo studio degli elettroliti gel, Bruno Scrosati ha intravisto la possibilità di additivare le matrici polimeriche a scambio protonico convenzionali, tipo Nafion®, con nanoparticelle funzionalizzate, allo scopo di aumentare i siti acidi responsabili della conduzione ionica, l'idratazione e la stabilità delle membrane [22], contribuendo ad un filone di ricerca ancora oggi investigato per la definizione di membrane ottimizzate.

## Le nuove chimiche nei sistemi di accumulo

### Li-S

Bruno Scrosati è stato un vero punto di riferimento nella ricerca sulle batterie litio-zolfo (Li|S), considerate tra le alternative più promettenti alle tradizionali batterie agli ioni di litio, grazie alla loro capacità teorica di circa 1.675 mAh/g e un'elevata densità energetica (~2.600 Wh/kg).

Tra i contributi più rilevanti di Bruno Scrosati vi è lo sviluppo di elettroliti solidi capaci di ridurre il cosiddetto "shuttle effect" dei polisolfuri e di migliorare la stabilità dell'interfaccia elettrolita-anodo. In diverse pubblicazioni, ha dimostrato l'efficacia degli elettroliti polimerici ad elevata stabilità termica, caratteristica fondamentale per migliorare la sicurezza delle batterie Li|S [23]. Un altro aspetto chiave delle sue ricerche ha riguardato l'ottimizzazione dei catodi mediante l'impiego di materiali porosi conduttivi combinati a polisolfuri sciolti in soluzione elettrolitica, allo scopo di limitare la migrazione dei polisolfuri verso l'anodo [24, 25]. Inoltre, Bruno Scrosati ha svolto un ruolo essenziale nell'approfondimento dei meccanismi coinvolti nelle batterie Li|S, in particolare nelle reazioni di riduzione e nella formazione dei prodotti di scarica mediante l'impiego di tecniche avanzate di microscopia elettronica e spettroscopia a raggi X [26], gettando le basi per l'evoluzione delle batterie Li-S.

### Li-aria

Tra il 2011 e il 2018 la ricerca di Bruno Scrosati, nella fase conclusiva della sua attività, ha prodotto studi pionieristici nell'emergente tecnologia ibrida tra celle a combustibile e batterie, denominata Li-aria o  $\text{Li|O}_2$ : dispositivi dalle prestazioni teoriche che eccedono i 3.500 Wh/kg. In questo campo il lavoro di ricerca del gruppo di Bruno Scrosati ha aiutato da un lato la verifica sperimentale di nuove formulazioni e tecnologie e dall'altro la comprensione dei fondamenti chimico-fisici ed elettrochimici del meccanismo di funzionamento delle Li-aria. In una serie di lavori in collaborazione, Bruno Scrosati ha proposto l'innovativo uso di elettroliti solidi, di carboni ad alta area superficiale come elettro-catalizzatori, di formulazioni elettrolitiche a base eterea o a base di liquidi ionici [27, 28].



In studi a contenuto maggiormente fondamentale, ha partecipato alla dimostrazione dell'utilizzo della microscopia elettronica a trasmissione nell'analisi dei prodotti di riduzione all'elettrodo positivo, allo studio del magnetismo nei prodotti di scarica, alla descrizione dell'evoluzione dell'interfase elettrodo positivo/elettrolita durante ripetuti cicli di carica e scarica e agli studi relativi al cross-talk elettrodo positivo/elettrodo negativo e a possibili materiali elettronegativi alternativi al litio metallico per la minimizzazione del degrado operativo [29, 30].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Croce, A. D'Epifanio *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5**, A47.
- [2] J. Hassoun, S. Panero *et al.*, *Adv. Mater.* 2009, **21**, 4807.
- [3] B. Scrosati, J. Hassoun *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3287.
- [4] D. Di Lecce, R. Verrelli, *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 3442.
- [5] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**, 773.
- [6] M.B. Armand, Intercalation Electrodes, in *Materials for Advanced Batteries*. NATO Conf. Ser. (VI Mater. Sci.), D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele (Eds.), Springer, Boston, MA, 1980, **2**, 145.
- [7] G. Derrien, J. Hassoun *et al.*, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2336.
- [8] J. Serra Moreno, G. Maresca *et al.*, *Electrochem. Comm.*, 2014, **43**, 1.
- [9] Y. Deguchi, J. Serra Moreno *et al.*, *Electrochem. Comm.*, 2014, **43**, 5.
- [10] J. Hassoun, A. Fericola *et al.*, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 574.
- [11] J. Serra Moreno, S. Jeremias *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2015, **151**, 599.
- [12] H. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 534.
- [13] F. Croce, F. Gerace *et al.*, *Electrochim. Acta*, 1998, **39**, 2187.
- [14] F. Croce, G.B. Appetecchi *et al.*, *Nature*, 1998, **394**, 456.
- [15] I. Osada, H. de Vries *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 500.
- [16] G. Dautzenberg, F. Croce *et al.*, *Chem. Mat.*, 1994, **6**, 538.
- [17] G.B. Appetecchi, F. Croce *et al.*, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 991.
- [18] S. Panero, P. Fiorenza *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A2400.
- [19] F. Ciuffa, F. Croce *et al.*, *J. Power Sources*, 2004, **127**, 53.
- [20] A. Martinelli, M.A. Navarra *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 3992.
- [21] M.A. Navarra, J. Manzi *et al.*, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 125.
- [22] M.A. Navarra, F. Croce *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3210.
- [23] B. Scrosati, J. Hassoun *et al.*, *Energy and Environmental Science*, 2011, **4**, 3287.
- [24] M. Agostini, Y. Aihara *et al.*, *Solid State Ionics*, 2013, **244**, 48.
- [25] J. Hassoun, B. Scrosati, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 5198.
- [26] M. Agostini, B. Scrosati *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**, 1500481.
- [27] J. Hassoun, F. Croce *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2999.
- [28] G.A. Elia, J. Hassoun *et al.*, *Nano Letters*, 2014, **14**, 6572.
- [29] G.A. Elia, D. Bresser *et al.*, *ACS Applied Mat. Interf.*, 2015, **7**, 22638.
- [30] W.-J. Kwak, H.-J. Shin *et al.*, *J. Mat. Chem. A*, 2016, **4**, 10467.

### Bruno Scrosati, The Battery Scientist

Prof. Scrosati leaves an indelible mark on chemical sciences and electrochemical technologies for energy storage and conversion, particularly in lithium battery research. His pioneering studies on new materials, both electrodes and electrolytes, have led to the development of more efficient and long-lasting batteries, revolutionizing the energy scenario. His passion for research and his extraordinary teaching ability have inspired generations of researchers.