



Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021

Titolo del progetto: Liquidi ionici innovativi, preparati attraverso procedure green, per applicazioni in accumulatori di energia di nuova generazione

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:
SCIENZE CHIMICHE

Responsabile scientifico: Maria Assunta Navarra/Paola D'Angelo

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden.

Azienda: Eco RecyclingSrl, Via di Vannina 88/94, 00156 Roma

Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 7000

Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI CHIMICA con delibera del 20/09/2021

Progetto di ricerca:

La domanda di un approvvigionamento energetico sostenibile sta diventando una delle maggiori sfide del mondo contemporaneo. La roadmap al 2050 verso fonti energetiche alternative, pulite e sempre più competitive, stimola nuove tecnologie di accumulo elettrochimico di energia (ESS) in grado di ridurre significativamente l'emissione di gas serra. Sul mercato dal 1991, le batterie ricaricabili agli ioni di litio (LIB) sono considerate il cuore di questa rivoluzione, grazie alla loro elevata densità di energia, fino a 250 Wh/kg o 800 Wh/L. Per il loro impatto nell'elettronica portatile, gli inventori delle batterie agli ioni di litio sono stati insigniti del Premio Nobel nel 2019. Il meccanismo di accumulo di energia in tali batterie si basa principalmente sull'intercalazione/deintercalazione degli ioni di litio tra gli elettrodi catodici e anodici separati da un elettrolita, che di solito contiene sostanze altamente infiammabili e solventi volatili. Pertanto, la sicurezza è un grande problema per i sistemi LIB a causa dell'instabilità termica, delle perdite e dell'infiammabilità degli elettroliti. Inoltre, un'ampia finestra di potenziale redox dell'elettrolita può aumentare la densità di energia di un dispositivo, mentre l'elevata conducibilità ionica e la bassa viscosità possono anche migliorare la sua densità di potenza. La scelta di elettroliti adatti per EES è quindi una delle sfide chiave sia per i ricercatori che per le industrie. Molto interesse negli ultimi decenni è stato dedicato ai liquidi ionici (IL) per applicazioni EES di nuova generazione, a causa della loro bassa volatilità, non tossicità, non infiammabilità, buona stabilità elettrochimica (fino a 6 V), buona stabilità termica (> 60°C) ed eccellente ciclabilità. Negli ultimi dieci anni sono già stati pubblicati circa 71.000 articoli sui liquidi ionici per LIB, a dimostrazione dell'interesse della comunità scientifica. Inoltre, ci sono molti importanti progetti in corso nell'ambito della roadmap dell'Unione Europea per le batterie di prossima generazione, incentrate sui liquidi ionici. In particolare, le proprietà uniche di tali composti e la loro capacità di funzionare in un'ampia gamma di temperature hanno suscitato un enorme interesse per l'uso dei liquidi ionici nei veicoli elettrici o ibridi. Tuttavia, la maggior parte dei risultati è ancora su scala di ricerca di laboratorio e molto lavoro sugli elettroliti a base di IL deve ancora essere completato prima di un'importante commercializzazione. Una delle maggiori sfide per il mercato e per lo sviluppo industriale su larga scala, è legata al costo e alla sostenibilità dei liquidi ionici, che dipendono principalmente da quelli dei prodotti chimici e del processo di sintesi/purificazione. Sono necessarie procedure più economiche per sintetizzare liquidi ionici idrofobici con un minore impatto ambientale. I solventi organici (es. diclorometano, acetonitrile, acetone), comunemente usati nella sintesi di IL, non sono più ammissibili nell'industria chimica, poiché necessitano di un completo riciclo, che aumenta ulteriormente il costo complessivo, per evitare la loro emissione nell'ambiente. In quest'ottica, l'utilizzo della sola acqua come solvente di lavorazione è particolarmente

interessante.

Scopo del presente progetto è lo sviluppo di sintesi acquose per l'ottenimento di liquidi ionici economici, principalmente idrofobici ma anche idrofilici, attraverso processi one-pot più veloci, sicuri e sostenibili. L'influenza delle condizioni di processo e delle proprietà dei liquidi ionici sintetizzati sarà studiata attraverso un approccio fisico-chimico multilivello, unendo le competenze dei due supervisor. Studi spettroscopici, volti a valutare le strutture e l'ordine molecolare all'interno dei nuovi materiali, saranno sviluppati sotto la guida del Prof. D'Angelo, mentre l'indagine elettrochimica, per validare l'applicabilità dei liquidi ionici acquosi in batterie a litio, sarà condotta nel laboratorio del Prof. Navarra.

La principale area tematica del Piano Nazionale della Ricerca (PNR 2021-2027) nella quale ricade il progetto è sicuramente Energia, con potenziali ricadute nella Mobilità Sostenibile e importanti collegamenti con la Chimica Verde. La sostenibilità dei processi proposti e lo sviluppo di nuovi sistemi di accumulo basati sui materiali in esame, verranno investigati grazie alla collaborazione con l'impresa Eco Recycling S.r.l. che ospiterà il/la dottorando/a, mettendo a disposizione le proprie competenze nello studio del Life Cycle Assessment (LCA) e Life Cycle Cost (LCC) di tecnologie emergenti.

Titolo del progetto (inglese): Novel ionic liquids, synthesized by aqueous procedures, for next-generation green energy storage devices

Progetto di ricerca (inglese):

The demand for a sustainable energy supply is becoming one of the greatest challenges for the whole world. The roadmap to competitive alternative clean energy sources by 2050, stimulates new research on the development of advanced technologies in electrochemical energy storage systems (ESSs) that can significantly reduce the emission of greenhouse gasses. On the market since 1991 rechargeable Li-ion batteries (LIBs) are considered as the heart of this revolution, due to their high energy density, up to 250 Wh/kg or 800 Wh/L. For their impact in portable electronics, LIBs were recognized by the Nobel Prize in 2019. The energy storage mechanism in LIBs is mainly based on intercalation/deintercalation of Li-ion between cathode and anode electrodes separated by an electrolyte, which usually contains highly flammable and volatile solvents. Therefore, safety is a great issue for LIBs due to thermal instability, leakage, and the flammability of electrolytes. Moreover, a wide potential window of the electrolyte can enhance the energy density of a device whereas high ionic conductivity, and low viscosity can also improve its power density. The choice of suitable electrolytes for EESs is therefore one of the key challenges for both researchers and industries. A lot of interest in the last few decades has been devoted to ionic liquids (ILs) for next-generation EES applications, due to their low volatility, non-toxicity, non-flammability, good electrochemical stability (up to 6.0 V), good thermal stability (> 60°C) and excellent long cyclic stability. Almost 71,000 research papers have already been published on ILs for LIBs in the last ten years, proving the interest of the batteries community. Also, there are a lot of major projects going on under the battery roadmap of the European Union for next-generation batteries, focused on ILs. In particular, the unique properties of ILs and their capability to perform in a wide range of temperatures have attracted huge interest for use of ILs in hybrid electric vehicles. However, most of the results are still at the laboratory research scale, and a lot of work on ILs-based electrolytes is yet to be completed before commercialization. One of the major challenges for the market and large-scale industrial development, is related to the ILs cost and sustainability, which mainly depend on those of the chemicals and synthesis/purification process. Cheaper procedure for synthesizing hydrophobic ILs with lower environmental impact are required. Organic solvents (e.g., dichloromethane, acetonitrile, acetone), which are commonly used in the synthesis of ILs are not desired in the chemical industry, since they need full recycling, which further increases the overall cost, to avoid their emission into the environment. In this view, the use of only water as the processing solvent is particularly attractive. This project aims to develop aqueous routes to design cheaper ILs, mainly hydrophobic but also hydrophilic ones, to be obtained in a faster, one-pot synthetic process. The influence of the processing conditions and properties of the synthesized ILs will be fully investigated through a multi-level physico-chemical approach, coupling the expertise of

the two super-visors. Spectroscopic studies, aimed to assess the structures and molecular order within the novel material, will be developed under the guidance of Prof. D'Angelo, whereas a full electrochemical investigation, to validate the applicability of the aqueous ILs in LIBs, will be carried out in the laboratory of Prof. Navarra.

The main thematic area of the National Research Plan (PNR 2021-2027) in which the project falls is certainly Energy, with potential impacts on sustainable mobility and important links with Green Chemistry. The sustainability of the proposed processes and the development of new storage systems based on IL materials will be investigated thanks to the collaboration with Eco Recycling S.r.l., expert in the Life Cycle Assessment (LCA) and Life Cycle Cost (LCC) of emerging technologies.