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

Titolo del progetto: Materiali elettrofilati per lo sviluppo della mobilità sostenibile e dello storage energetico

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:
INGEGNERIA ELETTRICA, DEI MATERIALI E DELLE NANOTECNOLOGIE

Responsabile scientifico: Rodolfo Araneo
Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN
Numero di mensilità da svolgere in azienda: 12
Numero di mensilità da svolgere all'estero: 12 presso Wroclaw University of Science and Technology
Azienda: NANOFABER srl , Via Giovanni Andrea Badoero, 82 00154, ROMA, ITALY

Progetto di ricerca:
Negli ultimi anni la ricerca si sta concentrando sulle tecnologie volte a ridurre le emissioni di gas serra, in particolare biossido di carbonio (CO_2). Al fine di salvaguardare il pianeta da un possibile incremento della temperatura media terrestre superiore ad 1.5°C, il Trattato di Parigi (2015) sancisce che entro il 2050 tutti i paesi aderenti dovranno raggiungere la neutralità nelle emissione di CO_2; per il raggiungimento di tale obiettivo, ciascuno stato membro della Comunità Europea potrà perseguire differenti strategie, incentivando e incrementando lo sfruttamento delle fonti di energia rinnovabili (a seconda della posizione geografica e della disponibilità), del potenziale energetico residuo presente nelle biomasse e in rifiuti di vario genere.
Il settore dei trasporti risulta essere uno dei più critici per la realizzazione della già citata neutralità. Tale settore è ancora oggi fondato sull'utilizzo prevalente di motori a combustione interna e sebbene si sia fatto molto per limitare la produzione e la emissione di alcune sostanze inquinanti legate a tali combustibili, rimane il problema delle emissioni di CO_2. Come riportato nel Piano nazionale integrato per l'energia e per il clima nella sezione relativa alla strategia per la mobilità sostenibile, è atteso un incremento significativo dell'elettrico nel settore automobilistico, con una diffusione complessiva di quasi 6 milioni di veicoli ad alimentazione elettrica al 2030 di cui circa 4 milioni di veicoli elettrici puri (BEV). Come noto, la Comunità Europea è fortemente dipendente dal mercato cinese nello sviluppo di sistemi innovativi per la mobilità sostenibile, infatti all'incirca il 70 per cento delle batterie vengono importate; per ovviare a questa condizione, la Commissione Europea ha dato il via libera a progetti per quasi tre miliardi di euro (2,9 per la precisione) per lo sviluppo di iniziative nel campo di batterie avanzate made in Europe.
Il progetto di ricerca che presento in questo documento si inserisce in tale contesto e si basa sullo studio approfondito delle proprietà dei materiali impiegati nella costruzione delle batterie a ioni di Litio (LIB), dei componenti e del loro design al fine di comprendere gli aspetti critici che limitano le loro prestazioni. Un'attività sperimentale di test in condizioni di lavoro intense (in termini di sollecitazioni meccaniche, termiche ed elettriche) è richiesta a tale scopo. Dai risultati sperimentali ci si potrà così focalizzare sulla proposta di processi innovativi di produzione dei vari componenti. La sicurezza, l'affidabilità e la durata delle batterie sono aspetti di grande rilevanza che ne limitano fortemente le applicazioni. Tra le principali classi di fallimento delle LIB, infatti è possibile rintracciare crisi termiche, meccaniche ed elettriche, tutti aspetti da investigare nella fase sperimentale del presente progetto.
Fino ad ora la ricerca si è orientata sull'ottimizzazione dei materiali utilizzati per gli elettrodi ed i sistemi elettrolitici, ma ha posto meno attenzione sui separatori. I separatori hanno la funzione indispensabile del distanziamento fisico tra gli elettrodi. Il separatore è utilizzato tra il catodo e l'anodo per evitare un cortocircuito elettrico e costituisce la via di trasporto per gli ioni litio nell'elettrolita. Un separatore ideale per le LIB deve essere altamente poroso, per assicurare una buona bagnabilità nei confronti dell'elettrolita e favorire il trasporto ionico, meccanicamente robusto e flessibile

per facilitare la produzione, nonché termicamente stabile per evitare deformazioni durante l'utilizzo della cella.
Le membrane comunemente prodotte ed utilizzate nelle LIB sono realizzate in poliolefine, costituite da combinazione di polietilene e polipropilene; tali membrane mostrano una buona stabilità chimica e meccanica, un adeguato spessore ed una forte resistenza; tuttavia, la porosità raggiungibile con gli usuali materiali e le tecnologie di lavorazione convenzionali limitano le performance delle batterie. Avendo le membrane un costo dell'ordine del 20-30 % del costo complessivo della batteria, ha senso pensare ad un'ottimizzazione delle stesse.
Negli ultimi anni tra le tecniche disponibili per la produzione dei separatori, ha guadagnato particolare attenzione l'elettrospinning; grazie a tale tecnologia produttiva, è possibile generare nanofibre polimeriche con struttura a pori aperti, raggiungendo a livello di porosità del 80-90 % ed avendo la possibilità di utilizzare polimeri di diversa natura e delle loro combinazioni, ottenendo sistemi binarie, ternari o multinari.
In [1] le membrane polimeriche a struttura nanometrica sono state testate e mostrano di essere adatte a sostenere alte correnti di scarica per più di 100 cicli, punto saliente che potrebbe essere estremamente rilevante nella prossima generazione di batterie a ioni di Litio.
Anche in [2] trova che per membrane a microstruttura ottenute tramite elettrospinning di polimide(PI), il trasferimento ionico è molto accentuato, e la resistenza meccanica esibita dal separatore è dell'ordine di 11 MPa; inoltre batterie assemblate con le nuove tipologie di separatori mostrano velocità elevate di scarica e buone performance cicliche, superiori rispetto alle convenzionali batterie che montano separatori standard.
In [3] accanto all'utilizzo dell'elettrospinning per la generazione delle nanofibre, vengono disperse anche delle nanoparticelle di ossido di titanio, e viene valutato il contributo addizionale fornito dalla presenza di tali particelle, di grande interesse.
Stante le considerazioni ed i risultati dei diversi articoli di ricerca riportati, la mia proposta per progetto di dottorato si articola nei seguenti punti:
•Studio dettagliato della tecnica dell'elettrospinning, in quanto risulta essere molto interessante e promettente per la prossima generazione di membrane per le LIB; per effettuare uno studio sperimentale, propongo una collaborazione con l'ENEA, con i dipartimenti Sostenibilità per i processi produttivi (SSPT) e Tecnologie energetiche e fonti rinnovabili (TERIN) per le caratterizzazioni in cella, presso il CR Casaccia dell'ENEA.
•Studio della microstruttura dei separatori ottenuta tramite elettrospinning mediante microscopia SEM (scanning electron microscopy), in quanto è l'unica metodica in grado di permettere facilmente l'osservazione delle fibre micrometriche e sub-micrometriche;
•Analisi termomeccanica dei separatori effettuando prove di caratterizzazione meccanica con macchine bi-assiali per test in laboratorio con possibilità di controllo della temperatura;
•Analisi elettrochimica delle membrane elettrofilate tramite test di spettroscopia di impedenza elettrochimica, andando a misurare la conduttività effettiva dell'elettrolita utilizzato per i test;
•Sviluppo di un modello statistico e funzionale che sia in grado di correlare le proprietà termomeccaniche ed elettriche con la microstruttura ottenuta, al variare delle composizioni relative su sistemi binari, ternari e multinari di materiali polimerici.
•Studio delle altre possibili applicazioni di materiali elettrofilati (elettrolizzatori) e del miglioramento che gli stessi apportano alle performance.
References
[1] Mariasole Di Carli, Maria Federica Caso, Annalisa Aurora, Livia Della Seta , Antonio Rinaldi, Eloisa Ferrone, Rodolfo Araneo and Pier Paolo Prosini
Electrospinning Nano_bers as Separators for Lithium- Ion Batteries
AIP Conference Proceedings 2145,
020009 (2019)
[2] Liyun Cao, Ping An, Zhanwei Xu, Jianfeng Huang
Performance evaluation of electrospun polyimide non-woven separators for high power lithium-ion Batteries
[3] Yichun Ding, Haoqing Hou, Yong Zhao, Zhengtao Zhu, Hao Fong

Electrospun polyimide nano_bers and their applications
Progress in Polymer Science, Volume 61, 2016

Titolo del progetto (inglese): Electro-spun materials for the development of sustainable mobility and energy storage

Progetto di ricerca (inglese):
In recent years, research has been focusing on technologies aimed at reducing greenhouse gas emissions, in particular carbon dioxide (CO2). In order to safeguard the planet from a possible increase in the earth's average temperature above 1.5 ° C, the Treaty of Paris (2015) establishes that by 2050 all adhering countries will have to achieve neutrality in CO2 emissions; to achieve this goal, each member state of the European Community will be able to pursue different strategies, encouraging and increasing the exploitation of renewable energy sources (depending on the geographical location and availability), of the residual energy potential present in biomass and waste various kinds.
The transport sector appears to be one of the most critical for achieving the aforementioned neutrality. This sector is still based today on the prevalent use of internal combustion engines and although much has been done to limit the production and emission of some pollutants linked to these fuels, the problem of CO2 emissions remains. As reported in the Integrated National Energy and Climate Plan in the section relating to the strategy for sustainable mobility, a significant increase in electric power is expected in the automotive sector, with an overall diffusion of almost 6 million electric-powered vehicles per 2030 of which about 4 million pure electric vehicles (BEVs). As is well known, the European Community is heavily dependent on the Chinese market in the development of innovative systems for sustainable mobility, in fact approximately 70 percent of the batteries are imported; to remedy this condition, the European Commission has given the green light to projects worth almost three billion euros (2.9 to be precise) for the development of initiatives in the field of advanced batteries made in Europe.
The research project that I present in this document fits into this context and is based on the in-depth study of the properties of the materials used in the construction of lithium ion batteries (LIB), of the components and of their design in order to understand the critical aspects. that limit their performance. An experimental test activity in intense working conditions (in terms of mechanical, thermal and electrical stresses) is required for this purpose. From the experimental results it will be possible to focus on the proposal of innovative production processes of the various components.
The safety, reliability and duration of the batteries are aspects of great importance that severely limit their applications. In fact, among the main classes of LIB failure, it is possible to trace thermal, mechanical and electrical crises, all aspects to be investigated in the experimental phase of this project.
Until now, research has focused on the optimization of the materials used for electrodes and electrolytic systems, but has paid less attention to separators. The separators have the indispensable function of the physical distance between the electrodes. The separator is used between the cathode and the anode to avoid an electrical short circuit and is the transport route for the lithium ions in the electrolyte. An ideal LIB separator must be highly porous, to ensure good wettability against the electrolyte and promote ion transport, mechanically robust and flexible to facilitate production, as well as thermally stable to avoid deformation during cell use.
The membranes commonly produced and used in LIBs are made of polyolefins, consisting of a combination of polyethylene and polypropylene; these membranes show a good chemical and mechanical stability, an adequate thickness and a strong resistance; however, the porosity that can be reached with the usual materials and conventional processing technologies limit the performance of the batteries. Having the membranes a cost of the order of 20-30% of the total cost of the battery, it makes sense to think about optimizing them.
In recent years, among the techniques available for the production of separators, electrospinning has gained particular attention; thanks to this production technology, it is possible to generate polymeric nanofibers with an open-pore structure, reaching a porosity level of 80-90% and having the possibility of using polymers of different nature and their combinations, obtaining binary, ternary or multinary systems.
In [1] the nanometer structure polymer membranes have been tested and show to be suitable to withstand high

discharge currents for more than 100 cycles, a salient point that could be extremely relevant in the next generation of Li-ion batteries.
Also in [2] he finds that for microstructure membranes obtained by polymide (PI) electrospinning, the ion transfer is very accentuated, and the mechanical resistance exhibited by the separator is of the order of 11 MPa; moreover, batteries assembled with the new types of separators show high discharge rates and good cyclic performance, higher than conventional batteries that mount standard separators.
In [3] alongside the use of electrospinning for the generation of nanofibers, titanium oxide nanoparticles are also dispersed, and the additional contribution provided by the presence of such particles, of great interest, is evaluated.
Given the considerations and the results of the various research articles reported, my proposal for a PhD project is illustrated into the following points:
•Detailed study of the electrospinning technique, as it is very interesting and promising for the next generation of LIB membranes; to carry out an experimental study, I propose a collaboration with ENEA, with the Sustainability departments for production processes (SSPT) and Energy Technologies and Renewable Sources (TERIN) for cell characterizations, at CR Casaccia of ENEA.
•Study of the microstructure of the separators obtained by electrospinning using SEM (scanning electron microscopy) microscopy, as it is the only method capable of easily allowing the observation of micrometric and sub-micrometric fibers;
•Thermomechanical analysis of separators by carrying out mechanical characterization tests with bi-axial machines for laboratory tests with the possibility of temperature control;
•Electrochemical analysis of electrospun membranes by means of electrochemical impedance spectroscopy, measuring the effective conductivity of the electrolyte used for the tests;
•Development of a statistical and functional model that is able to correlate the thermomechanical and electrical properties with the obtained microstructure, as the relative compositions on binary, ternary and multinary systems of polymeric materials vary.
•Study of other possible applications of electrospun materials (electrolyzers) and the improvement they bring to the performances.
References
[1] Mariasole Di Carli, Maria Federica Caso, Annalisa Aurora, Livia Della Seta , Antonio Rinaldi, Eloisa Ferrone, Rodolfo Araneo and Pier Paolo Prosini
Electrospinning Nano_bers as Separators for Lithium- Ion Batteries
AIP Conference Proceedings 2145,
020009 (2019)
[2] Liyun Cao, Ping An, Zhanwei Xu, Jianfeng Huang
Performance evaluation of electrospun polyimide non-woven separators for high power lithium-ion Batteries
[3] Yichun Ding, Haoqing Hou, Yong Zhao, Zhengtao Zhu, Hao Fong
Electrospun polyimide nano_bers and their applications
Progress in Polymer Science, Volume 61, 2016