

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

Titolo del progetto: Elettroliti innovativi per la prossima generazione di dispositivi verdi di accumulo di energia.

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

Responsabile scientifico: Enrico Bodo/Sergio Brutti

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Azienda: Bruker Italia Srl

Progetto di ricerca:

Le innovazioni fondamentali che si stanno verificando in molti settori industriali strategici verso le tecnologie verdi (come l'industria automobilistica e la produzione di energia) dipendono fortemente dai costanti progressi nel campo dei dispositivi di accumulo di energia. Sebbene le attuali batterie agli ioni di litio (LIB) abbiano dato impulso a gran parte di questo rinnovamento, è evidente che le loro prestazioni non potranno essere spinte oltre indefinitamente. Inoltre, tali tecnologie soffrono di notevoli limitazioni in termini di costi, esaurimento delle risorse, sicurezza e sostenibilità dei materiali. Le batterie aprotiche metallo alcalino-ossigeno (MOB) sono emerse nell'ultimo decennio come un potenziale passo avanti nel campo delle tecnologie di accumulo di energia e una crescente quantità di risorse di ricerca è stata via via dedicata al loro sviluppo. A causa dei loro costi (previsti) minori e della grande disponibilità di materiali, i dispositivi metallo-ossigeno come le batterie Li-O₂ e Na-O₂ rappresentano certamente un possibile candidato come dispositivi verdi di prossima generazione per l'accumulo di energia, ma, nonostante queste affascinanti opportunità, molti inconvenienti stanno ancora impedendo ai MOB di raggiungere il loro pieno potenziale. Uno dei problemi principali è la degradazione dei componenti dell'elettrolita (solventi organici, sali, additivi) durante il ciclo nei MOB. Alcune alternative ai tradizionali solventi organici attualmente utilizzati nei prototipi di LIB e MOB sono rappresentate dai liquidi ionici (IL) e dai solventi eutettici profondi (DES). Entrambe le classi di materiali sono particolarmente seducenti per la loro elevata stabilità termica, bassa pressione di vapore e ampia finestra di stabilità elettrochimica. Gli obiettivi di questo progetto sono la raccolta di conoscenze fondamentali sulle proprietà di questi materiali a livello molecolare, al fine di costruire modelli predittivi per le loro proprietà strutturali e dinamiche e validarli in ambienti sperimentali rilevanti con l'imaging spettroscopico.

Le batterie metallo-ossigeno (MOB) come le batterie Li-O₂ e Na-O₂ rappresentano una possibile classe di dispositivi di prossima generazione per l'accumulo di energia. Non solo superano nettamente gli attuali LIB sotto l'aspetto della densità energetica teorica (rispettivamente circa 3500 Wh/kg e 1600 Wh/kg, mentre i LIB effettivi difficilmente superano i 300 Wh/kg), ma sono anche preferibili in termini di costi, materiali, abbondanza (nel caso del sodio) e sicurezza. Nonostante queste affascinanti opportunità, molti pezzi mancanti stanno ancora impedendo alle MOB di raggiungere il loro potenziale, poiché soffrono di bassa efficienza energetica, scarsa reversibilità e instabilità dei materiali.

Lo scopo di questo progetto di dottorato è utilizzare un approccio combinato sperimentale e teorico per esplorare i sistemi metallo-ossigeno aprotici e per pianificare la progettazione di nuovi elettroliti per MOB migliorati. Non solo gli elettroliti della batteria, infatti, ricoprono un profondo impatto sulla chimica redox sottostante, ma sono anche necessari per soddisfare le sempre crescenti aspettative della società in materia di sostenibilità ambientale e sicurezza.

Alternative interessanti ai tradizionali solventi organici utilizzati nelle MOB sono rappresentati dai liquidi ionici (IL) e dai cosiddetti solventi eutettici profondi (DES). Entrambe le classi di materiali sono particolarmente attraenti per la loro elevata stabilità termica, bassa pressione di vapore e ampia finestra di stabilità elettrochimica. Inoltre, i DES presentano ulteriori importanti vantaggi rispetto agli IL in quanto possono essere progettati per essere più sicuri, molto più economici, più sostenibili e meno tossici.

Nonostante alcune caratteristiche comuni, come il basso punto di fusione e la bassa pressione di vapore, sia per IL che per DES una vasta gamma di proprietà fisico-chimiche dipende in modo critico dalla scelta delle loro specie costituenti. Sebbene gli IL siano sistemi ben studiati, molti aspetti delle loro relazioni struttura-proprietà devono ancora essere chiariti. La ricerca sui DES è molto più recente e manca definitivamente di modelli fondamentali per comprendere e prevedere le proprietà delle loro miscele.

Negli ultimi decenni, è stato dimostrato come i metodi computazionali possano essere un valido strumento (a volte sostitutivo o complementare rispetto all'esperimento) per lo studio di sistemi liquidi complessi. Parallelamente, le capacità delle moderne strutture di calcolo ad alte prestazioni sono cresciute in modo tale da rendere possibile affrontare la simulazione di sistemi chimici le cui dimensioni sarebbero state ingestibili solo dieci anni fa. In questo progetto, ci proponiamo di integrare simulazioni computazionali nel quadro della ricerca sperimentale in corso sui materiali morbidi per applicazioni elettrochimiche.

Come già dimostrato per lo studio degli IL, tali sistemi complessi possono essere studiati con profitto utilizzando una combinazione di calcoli su singole molecole, su cluster finiti e simulazioni bulk. La dinamica molecolare (MD) è una tecnica di simulazione estremamente potente per studiare le caratteristiche nanoscopiche dei materiali e per fornire una correlazione diretta con le loro proprietà chimico-fisiche macroscopiche. La MD classica, basata sulla parametrizzazione delle forze interatomiche (campo di forze), consente la simulazione di sistemi chimici nella scala temporale di nano e microsecondi. Mentre tempi così lunghi possono essere essenziali quando si tratta di proprietà dinamiche come la viscosità, gli inconvenienti dovuti alla parametrizzazione empirica del campo di forza possono essere alleviati ricorrendo a una trattazione più accurata (ma computazionalmente costosa) della "vera" superficie di energia potenziale. La MD Ab-initio utilizza i metodi della meccanica quantistica (di solito teoria funzionale della densità, DFT) per determinare le forze che agiscono sui nuclei. La valutazione delle forze provenienti da un trattamento elettronico "esatto" rende le simulazioni MD ab-initio estremamente costose e piuttosto limitate in termini di dimensioni e tempistiche. D'altra parte, consente una corretta descrizione dei fenomeni di trasferimento di carica, non disponibili ai metodi dei campi di forza, che possono rivelarsi essenziali per la caratterizzazione delle caratteristiche chimiche che definiscono le proprietà dei DES. Tra i due tipi di MD, un approccio basato su metodi di struttura elettronica semiempirica (anziché DFT), può essere visto come un utile compromesso in termini di accuratezza e prestazioni.

Infine, i risultati computazionali sulla struttura, le proprietà dinamiche e le caratteristiche vibrazionali saranno convalidati in ambienti sperimentali rilevanti (ad esempio celle elettrochimiche in operando) mediante imaging spettroscopico per contribuire alla ricerca sperimentale in atto sugli elettroliti per dispositivi elettrochimici. In particolare, le spettroscopie vibrazionali saranno utilizzate in combinazione con tecniche di microscopia al fine di tracciare un quadro completo, possibilmente complementare, delle stesse proprietà previste utilizzando metodi computazionali. Acquisire esperienza in un ambiente di reciproco scambio di idee tra i due campi della teoria e della sperimentazione sarà, infatti, un obiettivo cruciale di questo progetto. A tal fine il coinvolgimento del partner privato con interessi ricadenti nelle tecnologie avanzate è un valore aggiunto di questa proposta.

Titolo del progetto (inglese): New and innovative electrolytes for the next generation of green energy storage devices

Progetto di ricerca (inglese):

The fundamental innovations that are occurring in many strategic industrial sections (like automotive industry and energy production) towards green technologies do heavily rely on the constant progresses in the field of energy storage devices. Although the current lithium-ion batteries (LIB) have propelled much of this renewal, it is evident that

their performances cannot be pushed farther for many other decades. Moreover, they already set significant limitations in terms of costs, running out of resources, safety and materials sustainability. Aprotic alkali metal-oxygen batteries (MOBs) have emerged in the last decade as a potential breakthrough in the field of energy storage technologies, and an increasing research effort has been devoted to their development. Due to their (projected) minor costs and availability of materials, metal-oxygen devices as Li-O₂ and Na-O₂ batteries certainly represent a possible candidate as the next-generation devices for energy storage, but, despite these fascinating opportunities, many drawbacks are still preventing MOBs from achieving their full potential. One of the main problems is the degradation of the electrolyte components (organic solvents, salts, additives) upon cycling in MOBs. Attractive alternatives to the traditional organic solvents currently used in LIBs and MOBs prototypes are represented by ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DESs). Both class of materials are particularly appealing because of their high thermal stability, low vapor pressure and wide electrochemical stability window. The aims of this project are gathering fundamental knowledge of the properties of these materials at the molecular level, in order to build predictive models for their structural and dynamical properties and validate in relevant experimental environments with spectroscopic imaging.

Metal-oxygen devices as Li-O₂ and Na-O₂ batteries potentially represent the next-generation devices for energy storage. Not only they clearly outperform current LIBs under the aspect of theoretical energy density (about 3500 Wh/kg and 1600 Wh/kg respectively, while actual LIBs hardly go beyond 300 Wh/kg), but they are also preferable in terms of costs, materials abundancy (in the case of sodium) and safety. Despite these fascinating opportunities, many missing pieces are still preventing MOBs from achieving their potential, as they suffer from low round-trip energetic efficiency, poor reversibility and materials instability.

The aim of this PhD project is to use a combined experimental and theoretical approach to explore aprotic metal-oxygen systems to tackle the design of novel electrolytes for improved MOBs. Not only the battery electrolytes exert a deep impact on the underlying redox chemistry, but they are also requested to satisfy always increasing societal expectations regarding environmental sustainability and safety.

Attractive alternatives to the traditional organic solvents used in LIBs and MOBs are represented by ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DESs). Both class of materials are particularly appealing because of their high thermal stability, low vapor pressure and wide electrochemical stability window. In addition, DESs present further important benefits over ILs as they can be designed to be safer, much cheaper, more sustainable, and less toxic.

Despite some common features, like the low melting point and low vapor pressure, for both ILs and DESs a vast range of physicochemical properties critically depend on the choice of their constituent species. While ILs are well studied systems, many aspects of their structure-property relationships still need to be elucidated. The research on DESs is much younger and it definitively lacks fundamental models for understanding and predicting the properties of their mixtures.

Computational methods have been proven to be a powerful tool for studying complex liquid systems. In parallel, the capabilities of modern high-performance computation facilities have grown in such a way to make it possible to deal with the simulation of chemical systems whose size would have been unmanageable only ten years ago. In this project, we aim at integrating computational simulations in the framework of the ongoing experimental research on soft materials for electrochemical applications.

As already proven for the study of ILs, such complex systems can be studied with profit using a combination of single-molecule calculations, cluster approach and bulk simulations. Molecular dynamics (MD) is an extremely powerful simulation technique to investigate the nanoscopic features of materials and to provide a direct connection with their macroscopic physicochemical properties. Classical MD, based on the parametrization of interatomic forces (force field), allows the simulation of chemical systems in the timescale of nano- and microseconds. While such long timescales can be essential when dealing with dynamical properties like viscosity, the drawbacks due to the empirical force field parametrization can be alleviated by recurring to a more accurate (and computationally expensive)

differentiation of the “true” potential energy surface. Ab-initio MD uses quantum mechanical methods (usually Density Functional Theory, DFT) to determine the forces acting on the nuclei. The evaluation of the forces from an “exact” electronic treatment makes ab-initio MD simulations extremely costly and quite limited in size and timescale. On the other hand, it allows for a correct description of charge-transfer phenomena, unavailable to force fields methods, which may turn out to be essential for the characterization of the chemical features which define the properties of DESs. In between the two flavors of MD, an approach based on semiempirical electronic structure methods (instead of DFT), can be seen as a useful compromise in accuracy and performance.

Finally, the computational outcomes about the structure, dynamic properties and vibrational features will be validated in relevant experimental environments (e.g. operando electrochemical cells) by spectroscopic imaging to contribute to the state-of-the-art experimental research on electrolytes for electrochemical devices. In particular, vibrational spectroscopies will be used in conjunction with microscopes in order to draw a comprehensive, possibly complementary, picture of the same properties predicted using computational methods. Acquiring experience in an environment of mutual exchange of ideas between the two fields of theory and experiment will be, in fact, a crucial goal of this project. To this aim the involvement of a private partner focused on advanced technologies is an added value of this proposal.