

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

Titolo del progetto: Monitoraggio dello stato di salute di batterie verdi

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

Responsabile scientifico: Federico Marini/Sergio Brutti

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 Prof. A. Matic (University of Chalmers, Sweden)

Azienda: Belenos Clean Power Holding Ltd

Progetto di ricerca:

La rivoluzione verde rappresentando una sfida per tutte le tecnologie di accumulo dell'energia: il passo necessario è sostituire gli elettrodi positivi contenenti cobalto e gli elettrodi negativi fluorurati a base di grafite con alternative sostenibili per mitigare l'impronta ambientale di produzione/riciclo.

Recentemente, in letteratura sono state proposte e validate "formulazioni green" della consolidata tecnologia Li-ione, in particolare considerando elettrodi negativi in silicio, elettrodi positivi in manganite Co-free, leganti ed elettroliti privi di fluoro. Queste formulazioni sono in grado di apportare miglioramenti nelle prestazioni complessive della batteria con una sostenibilità ambientale notevolmente migliorata. D'altra parte, un così ampio cambiamento nelle formulazioni delle batterie apre un panorama inesplorato per quanto riguarda la valutazione dello stato di salute (SoH) del dispositivo di accumulo di energia al momento della ciclazione e dell'abuso termico/elettrico. Infatti, il consolidato know-how sull'analisi dello SoH di batterie mediante spettroscopia di impedenza (EIS) si riferisce a formulazioni standard che sfruttano differenti meccanismi redox e subiscono meccanismi di degradazione fortemente differenti. Lo scopo di questo progetto è quello di esplorare con un approccio combinato sperimentale e chemiometrico l'analisi dello stato di salute di una formulazione di batterie verdi. In particolare, sarà ottenuta una descrizione dettagliata dei cambiamenti chimici e morfologici durante la ciclazione dei componenti della batteria su celle elettrochimiche di laboratorio, attraverso spettroscopie e micro-spettroscopie operando in parallelo con l'analisi di impedenza, essendo quest'ultima l'unica tecnica eventualmente utilizzata nei pacchi batteria reali e pouch cells. L'integrazione dei dati provenienti dalle diverse piattaforme spettroscopiche permetterà una caratterizzazione olistica del comportamento delle interfasi, sfruttando, ove possibile, la complementarità tra le diverse tecniche in maniera sinergica. In questo contesto, la possibilità di accoppiare in maniera ibrida metodi chemiometrici di risoluzione multi-block e multi-way con modelli cinetici consentirà di indagare in dettaglio i processi di carica e scarica seguiti durante le procedure in operando.

Parallelamente, sarà studiata la possibilità di correlare, attraverso modelli di regressione multivariata, i profili spettroscopici (Raman, IR e fluorescenza) con i segnali ottenuti attraverso la spettroscopia di impedenza, al fine di ottenere modelli che permettano di risalire, dalla misura EIS, allo stato degli elettrodi e delle interfasi e quindi promuovere un panorama di ricerca inesplorato con rilevanti implicazioni tecnologiche.

Implementazione del progetto (Ita)

Il progetto di dottorato sarà implementato attraverso quattro work-package consecutivi:

1. Formulazione e validazione sperimentale mediante tecniche elettrochimiche di una formulazione verde della

batteria (GBF) utilizzando materiali all'avanguardia disponibili presso il gruppo di ricerca o in commercio. Ad esempio, ossidi stratificati ricchi di litio e privi di cobalto ed elettrodi di silicio saranno considerati come materiali attivi per gli elettrodi positivo e negativo mentre l'ossido di polietilene sarà confrontato con altri polimeri esenti da fluoro come legante. Le formulazioni di elettroliti prive dell'uso di esafluorofosfato di litio o altri sali fluorurati saranno confrontate per bilanciare le prestazioni e l'impatto ambientale.

2. Caratterizzazione operando mediante microspettroscopia Raman, microscopia a infrarossi Fast-Fourier Transform e microscopia a fluorescenza dell'evoluzione del GBF in un protocollo standardizzato di ciclazione galvanostatica (SGCP) per descrivere i cambiamenti chimici e morfologici di elettrodi ed elettroliti a seguito di cicli prolungati a temperatura ambiente e oltre. Verranno adottate celle elettrochimiche operando.

3. Indagine di spettroscopia di impedenza del GBF utilizzando lo stesso SGCP utilizzando le celle operando e le celle a bottone per tracciare l'affidabilità e la consistenza delle due configurazioni sperimentali della batteria.

4. Analisi dei dati provenienti dalle singole piattaforme spettroscopiche e loro integrazione (data fusion) con strumenti computazionali chemiometrici per correlare, attraverso modelli di regressione multivariata, le mappe microspettroscopiche (Raman, IR e fluorescenza) con la risposta sperimentale ottenuta dalla spettroscopia di impedenza. Lo scopo di questa attività è sviluppare modelli che permettano, partendo dagli output delle misure EIS, di accertare lo stato degli elettrodi e delle interfasi, e quindi di inserirsi in un panorama di ricerca inesplorato con rilevanti implicazioni tecnologiche.

Gruppo di ricerca e integrazione con il partner internazionale e l'azienda privata

Il gruppo di ricerca presso il quale verrà svolto il progetto di dottorato è composto dal Prof. Federico Marini e dal Prof. Sergio Brutti che coniugano sinergicamente competenze nei campi della spettroscopia, della chemiometria e dell'elettrochimica. Il partner internazionale è il gruppo di ricerca del Prof. Aleksandar Matic dell'Università di Chalmers (Svezia) che ha una forte competenza nel campo della spettroscopia avanzata applicata alle batterie. L'azienda privata che sosterrà questo progetto è un attore affermato nel campo della produzione di apparecchiature spettroscopiche e dei metodi avanzati di analisi e caratterizzazione dei dati. Questo insieme unico di competenze collaborerà per attuare pienamente questo progetto.

Titolo del progetto (inglese): Monitoring the state of the health of green batteries

Progetto di ricerca (inglese):

The green revolution is challenging energy storage technologies: the necessary step is to substituted cobalt-containing positive electrodes and graphite based fluorinated negative electrodes with sustainable friendly alternatives to mitigate the production/recycling environmental fingerprint.

Recently "green formulation" of the consolidated Li-ion technology have been proposed and validated in the literature, in particular considering silicon negative electrodes, Co-free manganite positive electrodes, fluorine-free binders and electrolytes. These formulations are able to disclose improvements in the overall battery performance with remarkably enhanced environmental sustainability. On the other hand, such wide shift in the battery formulations opens an unexplored landscape concerning the evaluation of the state-of-health (SoH) of the energy storage device upon cycling and thermal/electrical abuse. In fact, the consolidated know-how about the analysis by impedance spectroscopy (EIS) of battery SoH refers of standard formulations that exploits different redox mechanism and suffer strongly different degradation mechanisms.

The aim of this project is to explore by a combined experimental and chemometric approach the analysis of the state-of-health of a green battery formulation. In particular a detailed description of the chemical and morphological changes upon cycling of the battery components will be obtained on laboratory electrochemical cells by operando spectroscopies and micro-spectroscopies in parallel with impedance analysis, being this last the only technique possibly used in real battery packs and pouch cells. The integration of the data resulting from the different

spectroscopic platforms will allow a holistic characterization of the behavior of interphases, exploiting, where possible, the complementarity among the different techniques in a synergistic fashion. In this context, the possibility of coupling in a hybrid way, chemometric multi-block and multi-way resolution methods with kinetic models will allow investigating in depth the charge/discharge processes followed through the measurements in operando.

In parallel, the possibility of correlating, through multivariate regression models, the spectroscopic profiles (Raman, IR and fluorescence) with the signals obtained from impedance spectroscopy will also be investigated, with the aim of obtaining models which could allow, starting from the outputs of EIS measurements, to ascertain the state of the electrodes and of the interphases, and hence foster into an unexplored research landscape with relevant technological implications.

Project implementation

The PhD project will be implemented in four consecutive work-packages:

1. Formulation and experimental validation by electrochemical technique of a green battery formulation (GBF) using state-of-the-art materials available at the research group or commercially. As an example, lithium rich layered oxides free from cobalt and silicon electrodes will be considered as active materials for the positive and negative electrodes while polyethylene oxide will be compared to other fluorine-free polymers as binder. Electrolyte formulations free from the use of lithium hexafluorophosphate or other fluorinated salts will be compared to balance performance and environmental benignity.
2. Operando characterization by Raman micro-spectroscopy, Fast-Fourier Transform infrared microscopy, fluorescence microscopy of the evolution of the GBF in a standardized galvanostatic cycling protocol (SGCP) to describe the chemical and morphological changes of electrodes and electrolytes upon prolonged cycling at room temperature and above. Operando electrochemical cells will be adopted.
3. Impedance spectroscopy investigation of the GBF using the same SGCP using the operando cells as well as coin cells to trace the reliability and consistency of the two experimental battery configurations.
4. Data fusion and analysis with chemometric computational tools to correlate through multivariate regression models, the micro-spectroscopic maps (Raman, IR and fluorescence) with the experimental response obtained from impedance spectroscopy. The aim of this activity is to draw models which could allow, starting from the outputs of EIS measurements, to ascertain the state of the electrodes and of the interphases, and hence foster into an unexplored research landscape with relevant technological implications.

Research group and integration with the international partner and the private company

The research team where the PhD project will be carried out is composed by Prof. Federico Marini and Prof. Sergio Brutti that synergistically couple expertise in the fields of spectroscopy, chemometrics and electrochemistry. The international partner is the research group of Prof. Aleksandar Matic at the University of Chalmers (Sweden) that has a strong expertise in the field of advanced spectroscopy applied to batteries. The private company that will support this project is an established player in the field of spectroscopic apparatus manufacture and advanced data analysis and characterization methods. This unique ensemble of expertise will cooperate to fully implement this project.