

Borse di dottorato di ricerca finanziate da Regione Lombardia nell'ambito dell'Accordo di collaborazione con ENEA/Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo sostenibile (DGR n. 7792 del 17/01/2018 e 5321 del 4/10/2021).

POLITECNICO DI MILANO

Dottorato in: Chimica Industriale e Ingegneria Chimica

Giselle De Araujo Lima e Souza - Organizzazione strutturale e proprietà di trasporto di elettroliti polimerici basati su liquidi ionici protici per batterie a ioni di litio e di sodio.

Abstract

L'uso di dispositivi per l'accumulo di energia è in crescita esponenziale, soprattutto per i dispositivi mobili e il settore del trasporto; quindi, lo sviluppo di sistemi ottimizzati è la chiave per il successo della transizione verso fonti di energia rinnovabili. Al giorno d'oggi, le batterie agli ioni di litio (LIB) sono la tecnologia di elezione per la maggior parte delle applicazioni elettrochimiche grazie alla loro elevata energia specifica, all'elevata efficienza e alla lunga durata del ciclo di vita. Tuttavia, la sicurezza è ancora un problema e alcuni componenti dell'elettrolita devono essere migliora.

Recentemente, i liquidi ionici protici (PIL) sono emersi come sostante di potenziale interesse come elettroliti nelle LIB. Quando si sostituiscono i solventi organici infiammabili e volatili con i PIL, ci si aspetta un miglioramento della sicurezza e delle prestazioni dei dispositivi elettrochimici. Per l'effettiva implementazione dei PIL come componenti elettrolitici occorre ancora comprendere i fattori chiave che regolano le loro proprietà fisico-chimiche e di trasporto.

A tal fine, questo lavoro di dottorato indaga in profondità gli effetti delle caratteristiche strutturali e delle interazioni intermolecolari sulle proprietà di PIL promettenti e basati sul catione 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ene (DBUH⁺) e sugli anioni (trifluorometansulfonil-nonafluorobutilsulfonil)immide (IM14⁻), trifluorometansolfonato (TFO⁻) e bis(trifluorometansulfonil)immide (TFSI⁻). In questo contesto, una caratterizzazione completa dei PIL utilizzando metodi NMR multinucleari e diverse analisi fisico-chimiche ha fornito una comprensione completa delle caratteristiche che regolano le proprietà dei PIL selezionati. I risultati iniziali hanno svelato il peculiare comportamento di DBUH-IM14 in termini di proprietà macroscopiche, che possono essere correlate alle caratteristiche strutturali dell'anione IM14⁻, come la presenza di una catena perfluorurata C4, l'asimmetria della distribuzione degli atomi di F attorno al gruppo sulfonilimmidico, in termini di proprietà macroscopiche, che possono essere correlate alle caratteristiche strutturali di IM14⁻ anione, come la presenza di una catena perfluorurata C4, la distribuzione asimmetrica degli atomi di F sul lato del gruppo funzionale sulfonilimide, l'ingombro sterico, la capacità di stabilire domini fluorurati nel liquido, ecc.

Tuttavia, per promuovere l'applicazione dei PIL come elettroliti è cruciale raggiungere una comprensione approfondita del ruolo svolto dagli ioni nel liquido per modulare le proprietà di trasporto. A questo proposito, sia i PIL puri, sia gli stessi addizionati di sali di litio contenenti lo stesso anione (es. DBUH-IM14, DBUH-TFSI e DBUH-TFO addizionati di LiIM14, LiTFS e LiTFO, nell'ordine) sono stati studiati mediante misure di conducibilità, e di diffusione e rilassamento via NMR. Queste tecniche hanno permesso di ottenere un'ampia panoramica della dinamica di questi sistemi. Di conseguenza, la presenza di Li⁺ ha mostrato un effetto particolare sul comportamento dinamico di DBUH-IM14. Dal punto di vista molecolare, gli elettroliti DBUH-IM14 meritano dunque ulteriori indagini.

È noto che gli elettroliti polimerici possono migliorare ulteriormente gli aspetti legati alla sicurezza delle LIB. Inoltre, gli elettroliti polimerici sono materiali modellabili e possono migliorare i problemi di progettazione volumetrica associati agli elettroliti liquidi. Quindi, per espandere l'applicazione dei PIL come componenti elettrolitici innovativi, i PIL selezionati sono stati confinati in una matrice polimerica utilizzando polimetilmetacrilato (PMMA) come scaffold polimerico. Attraverso l'analisi termica e la spettroscopia NMR allo stato solido, questo lavoro potrebbe sondare le caratteristiche strutturali e le interazioni a livello molecolare tra gli ioni e il PMMA.

L'approccio multidisciplinare ha mostrato che: i) anche quando è incapsulato nella matrice polimerica, il PIL mantiene una certa mobilità interna e ii) DBUH-IM14 ha un'interazione più forte con la matrice polimerica rispetto a DBUH-TFSI e DBUH-TFO.

Il comportamento scarsamente prevedibile del sistema polimerico DBUH-IM14 ha stimolato l'ulteriore studio delle proprietà di trasporto degli elettroliti polimerici a base di DBUH-IM14. A tal proposito, l'effetto del confinamento dei PIL sulle loro proprietà di trasporto è stato studiato mediante pulsed field gradient NMR (PFG-NMR) e fast field cycling NMR (FFC-NMR).

Quando il liquido ionico protico è miscelato con PMMA si osserva un marcato rallentamento della dinamica complessiva. Nel caso dell'elettrolita polimerico, si è osservato che lo ione Li^+ ha un effetto minore sulla dinamica dello ione DBUH $^+$, mentre la dinamica rotazionale e traslazionale dell'anione IM14- si è dimostrata abbastanza sensibile alla presenza di ioni Li^+ . Un modello descrittivo per spiegare completamente le proprietà di trasporto e i profili di rilassamento di questi sistemi è attualmente in fase di sviluppo.

Da tutti i risultati di questo lavoro di dottorato, posso certamente affermare che gli elettroliti basati su DBUH-IM14 sono di interesse per l'applicazione in LIB e le caratteristiche strutturali e la natura delle interazioni intermolecolari nell'anione IM14- giocano un ruolo cruciale nelle loro proprietà molecolari e macroscopiche.

Pubblicazioni

- G. de Araujo Lima e Souza, M.E. Di Pietro, V. Vanoli, W. Panzeri, F. Briatico-Vangosa F. Castiglione, A. Mele. Hydrophobic eutectogels: a new outfit for non-ionic eutectic solvents.
- *Materials Today Chemistry* 2023, 29, 101402 (7 pages) ISSN: 2468-5194 DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101402.
- Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica Di Pietro, Franca Castiglione, Valeria Vanoli, Andrea Mele Insights into the Effect of Lithium Doping on the Deep Eutectic Solvent Choline Chloride: Urea.
- *Materials*, 2022, 15, 7459 (12 pages) ISSN: 1996-1944.
- Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica Di Pietro, Franca Castiglione, Pedro Henrique Marques Mezencio, Patricia Fazio Martins Martinez, Alessandro Mariani, Hanno Maria Schütz, Stefano Passerini, Maleen Middendorf, Monika Schönhoff, Alessandro Triolo, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele "Implications of Anion Structure on Physicochemical Properties of DBU-Based Protic Ionic Liquids" *J. Phys. Chem. B* **2022**, 126, 7006-7014 ISSN: 1520-5207 DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02789.
- Maria Enrica Di Pietro, Kateryna Goloviznina, Adriaan van den Bruinhorst, Giselle de Araujo Lima e Souza, Margarida Costa Gomes, Agilio A. H. Padua, Andrea Mele "Lithium Salt Effects on the Liquid Structure of Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, 10, 11835-11845. ISSN: 2168-0485 DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c02460.

Congressi/Convegni

- 02/10/2022-07/10/2022: 17th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-17) - Giselle de Araujo Lima e Souza, Carla Cecilia Fraenza, Maria Enrica Di Pietro, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele, Steven Greenbaum. *Insights on the Transport Properties of DBUH-IM14-Based Electrolytes* - Oral presentation.
- 27/09/2022-30/09/2022: Italian-French International Conference on Magnetic Resonance - Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica di Pietro, Franca Castiglione, Alessandro Triolo, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele. *NMR Studies on Transport Properties of Protic Ionic Liquids-Based Electrolytes* - Poster presentation.
- 05/06/2022-10/06/2022: 28th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids (EUCHEMSIL) - Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica di Pietro, Franca Castiglione, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele. *Structural and Molecular Insights of Protic Ionic Liquids and Polymer Systems* - Poster presentation.
- 15/03/2022-16/03/2022: Webinar of the European Society of Ionic Matter (ESIM) - Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica di Pietro, Franca Castiglione, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele. *NMR Investigations on Protic Ionic Liquids for Electrolytes Applications* - Oral presentation.

- 22/11/2021-26/11/2021: 6th International Conference on Ionic Liquid-Based Materials (ILMAT VI) - Giselle de Araujo Lima e Souza, Maleen Middendorf, Maria Enrica Di Pietro, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele, Monika Schönhoff. *Evidencing the Transport Properties of DBUH-IM14*-Poster Presentation.
- 17/11/2021: 18th NMR Users Meeting of the Brazilian Association of Magnetic Resonance Users (AUREMN) *Inside the Features of Protic Ionic Liquids Using NMR*—PLENARY LECTURE.
- 27/09/2021-01/10/2021: 42nd FGMR Annual Discussion Meeting of the German Chemical Society, Division of Magnetic Resonance Spectroscopy—Giselle de Araujo Lima e Souza, Maleen Middendorf, Maria Enrica Di Pietro, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele, Monika Schönhoff. *Inside the Transport Properties of Protic Ionic Liquids Using NMR*-Poster presentation.
- 08/09/2021-10/09/2021: XLIX GIDRM National Congress on Magnetic Resonance—Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica di Pietro, Patricia Fazio Martins Martinez, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele. *NMR: A Powerful Tool to Characterize Protic Ionic Liquids*-Poster Presentation.
- 06/09/2021-08/09/2021: XII Congresso Nazionale Associazione Italiana Chimica per l'Ingegneria (AICing)—Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica di Pietro, Patricia Fazio Martins Martinez, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele. *Thermal Properties of two DBU-Based Protic Ionic Liquids*-Poster presentation.
- 23/05/2021-26/05/2021: 15th International Conference on Chemical and Process Engineering (ICHEAP15)—Giselle de Araujo Lima e Souza, Maria Enrica Di Pietro, Giovanni Battista Appetecchi, Andrea Mele. *Molecular Features and Transport Properties of DBU Based Protic Ionic Liquids*—Poster presentation.

Awards

AicIng – Associazione Italiana Chimica per l'Ingegneria. Best PhD Thesis Award. Milano, June 28, 2023.