

# Ricerca di Sistema elettrico

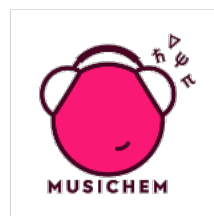


Simulazioni multiscala di interfacce eterogenee  
elettrodo-elettrolita in batterie di terza generazione

F. Fasulo, A. Langella, A. Massaro, A. B. Muñoz-García, M. Pavone



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
**FEDERICO II**



## Simulazioni multiscala di interfacce eterogenee elettrodo-elettrolita in batterie di terza generazione

F. Fasulo,<sup>1</sup> A. Langella,<sup>2</sup> A. Massaro,<sup>2</sup> A. B. Muñoz-García,<sup>1</sup> M. Pavone<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Fisica "E. Pancini", Università degli Studi di Napoli Federico II

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Napoli Federico II

Giugno 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: **Decarbonizzazione**

Progetto: **Tema di ricerca 1.2 - Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.**

Linea di attività: **1.21**

Responsabile del Progetto: **Margherita Moreno, ENEA**

Responsabile del Work Package: **Margherita Moreno, ENEA**

Responsabile Linea di Attività: **Michele Pavone, Università degli Studi di Napoli Federico II - Dip. Scienze Chimiche (UNINA-DSC)**

Mese inizio previsto: **19**

Mese inizio effettivo: **19**

Mese fine previsto: **36**

Mese fine effettivo: **36**

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti.....	4
3	Prodotti attesi .....	5
4	Prodotti ottenuti.....	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	6
6	Sintesi delle attività svolte .....	7
7	Dettaglio delle attività svolte.....	7
7.1	Reazioni di formazione del SEI con <i>Density Functional Embedding Theory</i> .....	7
7.2	Strutturazione dell'elettrolita sull'interfaccia anodica .....	8
7.2.1	Interazione tra litio metallico e SEI: formazione di dimeri e oligomeri del VC .....	9
7.2.2	Interazione tra litio/sodio metallico con elettroliti di nuova generazione.....	9
7.3	Proprietà dinamiche .....	11
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	12
9	Pubblicazioni scientifiche.....	12
10	Eventi di disseminazione .....	12
10.1	Comunicazioni poster a congressi scientifici nazionali ed internazionali.....	12
10.2	Contributi orali a congressi scientifici nazionali ed internazionali .....	13

## Indice delle figure

- Figura 1 Reattività del VC su Li metallico: a) due percorsi di dissociazione possibili: rottura legame carbonio carbonilico-ossigeno vinilico e rottura legame carbonio vinilico-ossigeno vinilico; b) analisi strutturale ed elettronica degli stati di transizione dei due meccanismi di apertura d'anello; c) validazione e messa a punto del metodo DFET; d) profilo energetico ottenuto mediante CI-NEB a livello DFT e DFET della reazione di dissociazione del VC secondo i due meccanismi proposti. .... 8
- Figura 2 Interfaccia Li metallico/SEI: formazione di dimeri e oligomeri dai derivati di dissociazione del VC. Addizione di una seconda molecola di VC (da sopra a sotto) all'ossigeno vinilico, carbonio vinilico e carbonio carbonilico dei substrati prodotti di dissociazione derivanti dall'apertura d'anello (da sinistra a destra). Il panel f) mostra l'interazione tra il poly(VC) e il Li metallico. .... 9
- Figura 3 Modelli strutturali dei sistemi-modello considerati per le interfacce anodo metallico (litio, sopra; sodio, sotto)/elettrolita (da sinistra a destra, *single ion conductor* - SIC, sale di litio/sodio, liquido ionico, PEO). I valori di *interaction energy* per ciascuna interfaccia sono ottenuti a livello di teoria DFT(PBE-D3BJ). Le frecce indicano la direzione del trasferimento di carica, dalla superficie metallica al sistema elettrolitico, derivato tramite analisi delle cariche di Bader. .... 10
- Figura 4 Analisi della struttura elettronica dei sistemi-modello considerati per le interfacce anodo metallico (litio, sopra; sodio, sotto)/ elettrolita (da sinistra a destra, *single ion conductor* - SIC, sale di litio/sodio, liquido ionico, PEO). Grafici della densità di stati proiettata sul metallo (linee verde e gialla per litio e sodio, rispettivamente) e sull'elettrolita (linee blu) calcolate a livello di teoria DFT(PBE-D3BJ). .... 11
- Figura 5 a) Grafico della *interaction energy* in funzione del numero di unità monomeriche considerate per la catena di PEO calcolata a livello DFT(PBE-D3BJ). b) Analisi della dinamica ML *on the fly* condotta sullo slab di Li metallico: errore Bayesiano e temperatura in funzione del time step. .... 12

## 1 Risultati attesi

L'attività UNINA-DSC è dedicata alla caratterizzazione teorica di interfacce tra elettrodo metallico ed elettrolita per batterie di terza generazione. Attraverso l'applicazione di metodi multiscala, le simulazioni computazionali sono volte alla comprensione dei principali meccanismi che avvengono all'interfaccia elettrodo metallico-elettrolita: (i) formazione dello strato protettivo (*solid-electrolyte interphase*, SEI), (ii) strutturazione dei componenti elettrolitici, (iii) proprietà di diffusione e trasporto ionico. La comprensione di questi processi che sono alla base del funzionamento di batterie a litio/sodio metallico (*lithium/sodium metal batteries*, LMB/SMB) è fondamentale per lo sviluppo di nuovi materiali al fine di ottimizzare l'efficienza dei dispositivi [1,2]. L'utilizzo di elettrodi metallici quali Li e Na in dispositivi LMB/SMB da un lato offre la possibilità di raggiungere densità di energia elevate, ma dall'altro richiede sforzi tecnologici importanti finalizzati a proteggere la superficie metallica chimicamente instabile e reattiva, limitare l'insorgenza di formazioni dendritiche e quindi migliorare la sicurezza del dispositivo senza comprometterne l'efficienza [3-6].

La descrizione teorica di tali processi è fondamentale per la definizione di nuovi principi di design al fine di ingegnerizzare SEI artificiali per LMB/SMB in maniera efficiente e funzionale. Tuttavia, data la natura eterogenea dei sistemi in esame, metodi teorici innovativi di tipo multiscala devono essere opportunamente validati.

## 2 Risultati ottenuti

I modelli strutturali delle superfici metalliche di Li e Na sono stati costruiti mediante un approccio di tipo slab con condizioni periodiche al contorno, tagliando la struttura bulk del cristallo lungo le direzioni reticolari d'interesse (e.g., (001)), considerando 4 layer e aggiungendo ~ 15Å di vuoto lungo l'asse c per simulare la superficie. Le superfici così ricostruite sono interfacciate ai sistemi di interesse per realizzare il modello desiderato: liquidi ionici (Pyr<sub>3</sub>FSI), catene polimeriche conduttrici di ioni (oligomeri di PEO) e sali di litio/sodio per simulare il mezzo elettrolitico (LiFSI, NaFSI), molecole organiche usate come solventi e/o additivi nel mezzo elettrolitico, nonché i loro prodotti di degradazione (VC, poly(VC)) per modellizzare il SEI e la reattività ad esso connessa.

Le geometrie di equilibrio e le relative strutture elettroniche sono state ottenute nell'ambito della teoria del funzionale della densità elettronica (DFT), con metodi implementati nel codice di calcolo VASP.

L'approccio computazionale di tipo multiscala perseguito consente di descrivere sistemi di diversa natura chimica e morfologica che caratterizzano le interfacce elettrochimiche eterogenee (composti organici e inorganici, sistemi radicalici e metallici, strutture cristalline e amorfe), nonché processi generalmente definiti su scale spazio-temporali distinte (trasferimenti di carica e reazioni chimiche). In particolare, l'implementazione del metodo *density functional embedding theory* (DFET) tramite l'utilizzo di codici di calcolo VASP e ABINIT ha consentito di trattare opportunamente la reattività di componenti generalmente presenti negli elettroliti convenzionali o di nuova generazione su superfici metalliche [13]. I processi di ossidoriduzione di tali composti possono, infatti, generare sottoprodotti con natura radicalica o dalla densità elettronica altamente localizzata (carbeni, carbanioni, radicali chetilenici) la cui trattazione teorica richiede livelli di teoria adeguati (es. approcci ibridi HF-DFT e metodi post

Hartree-Fock). Il metodo DFET consente quindi di simulare l'evento reattivo localizzato all'interfaccia con molta accuratezza, tenendo in conto in modo adeguato gli effetti del substrato e della relativa superficie estesa, descritta con metodi DFT che predicono correttamente la natura delocalizzata della densità elettronica del metallo.

Per valutare invece gli effetti di strutturazione dell'elettrolita e dei suoi componenti sulla superficie dell'elettrodo metallico, sono stati simulati e caratterizzati una serie di sistemi-modello sia dal punto di vista strutturale che elettronico: dal confronto tra litio e sodio metallico, emerge come l'interazione metallo-elettrolita più forte correla con la formazione di legami tra Li/Na e O/N presenti nelle componenti anioniche o polimeriche dell'elettrolita (FSI, PEO).

Tali risultati possono riscontrare un impatto scientifico e tecnologico rilevante sia sullo sviluppo dei materiali che sull'approccio metodologico. Da un lato, le nuove strategie computazionali messe a punto in questi studi possono incentivare il design razionale di materiali eterogenei funzionali, superando così l'approccio inefficace e costoso del cosiddetto *trial-&error*. D'altra parte, l'applicazione di protocolli computazionali innovativi su sistemi simili ne permetterà la validazione per una vasta gamma di applicazioni. Ciò è di notevole importanza nella società moderna, dove l'impiego di strumenti di indagine sostenibili è essenziale per effettuare la transizione energetica su scala industriale.

### 3 Prodotti attesi

I prodotti attesi della LA1.21 sono:

- Rapporto Tecnico (M36), titolo "Simulazioni multiscala di interfacce eterogenee elettrodo-elettrolita in batterie di terza generazione";
- Pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali di riferimento nel settore;
- Comunicazioni orali e poster a congressi scientifici nazionali ed internazionali.

### 4 Prodotti ottenuti

I prodotti ottenuti dalla LA1.21 sono:

- Il presente Rapporto Tecnico, dal titolo "Simulazioni multiscala di interfacce eterogenee elettrodo-elettrolita in batterie di terza generazione";
- 1 pubblicazione (FWCI 1.66, 15 citazioni, fonte Scopus 03/04/2025) su rivista scientifica internazionale *Journal of Materials Chemistry A* (Q1 in categorie quali *Physical Chemistry, Energy&Fuels, Materials Science*, fonte WebOfScience 03/04/2025);
- 2 comunicazioni poster a 2 congressi scientifici internazionali;
- 9 comunicazioni orali a 9 eventi tra congressi e workshop nazionali ed internazionali.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le principali deviazioni riscontrate tra attività previste e risultati ottenuti possono essere schematizzate come segue:

- Il liquido ionico simulato presenta il catione  $\text{Pyr}_{13}$  al posto di  $\text{Pyr}_{14}$ : si tratta di uno scostamento irrilevante ai fini del calcolo teorico, dove la presenza di un gruppo  $-\text{CH}_2-$  non incide sul risultato strutturale ed elettronico, ma comporta un aumento del costo computazionale dovuto al maggiore numero di atomi ed elettroni;
- L'effetto dell'applicazione di campi elettrici nell'ambiente di simulazione non è stato tuttora indagato su questi sistemi. D'altronde, la messa a punto di metodi di dinamica molecolare basata su ML *on the fly* ha fatto emergere alcune criticità che hanno inciso sul tempo di lavoro dedicato alle attività aventi medesimo obiettivo (finalizzate cioè allo sviluppo di metodi per simulazioni *in operando* della batteria);
- Lo studio della reattività del VC, e quindi del processo di formazione del SEI artificiale, è stato condotto su litio e non su sodio. Anche in questo caso, la validazione del metodo DFET ha inciso corposamente sulle attività, motivando la scelta di concentrarsi su una sola tipologia di metallo. In particolare, è stato scelto il litio come caso studio di partenza grazie alla presenza di maggiori dati disponibili in letteratura relativi all'utilizzo di VC come additivo e formazione del SEI indotto da VC. Una volta validato su litio, il metodo può essere facilmente applicato in futuro su interfacce a base di sodio.
- Per gli stessi motivi, lo studio delle proprietà dinamiche metallo/elettrolita è stato condotto solo su litio. Una volta ottenuto il potenziale ML adatto a campionare lo spazio conformazionale dell'elettrolita polimerico sulla superficie di litio metallico, la messa a punto del metodo potrà essere traslata su sistemi a base di sodio.
- L'impiego di metodi di tipo *tight-binding* per i sistemi metallici in esame non può prescindere da una fase preliminare di parametrizzazione. I tentativi inizialmente condotti si sono rivelati fallimentari per il sistema metallico puro (interazioni Li-Li nel modello slab della superficie di Li(001)). Dal momento che sarebbe stata in seguito necessaria la parametrizzazione di tutte le altre interazioni ( $\text{Li}-\text{X}_{\text{elettrolita}}$ ), è stato ritenuto più efficiente approcciare al problema tramite tecniche basate su machine learning al fine di accelerare lo sviluppo metodologico necessario per descrivere la dinamica delle interfacce studiate.
- Le traiettorie ottenute dalle dinamiche ML *on the fly*, benché promettenti, dovranno ulteriormente essere equilibrate per garantire un campionamento realistico del sistema.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Sono state effettuate simulazioni multiscala avanzate per caratterizzare le interfacce eterogenee elettrodo-elettrolita in batterie al litio e sodio metallico di nuova generazione. Tramite la Density Functional Embedding Theory (DFET) è stata studiata la reattività del carbonato di vinilene (VC), chiarendo i primi stadi della formazione dello strato SEI (Solid Electrolyte Interphase). È stata inoltre investigata la strutturazione dell'elettrolita sulle superfici anodiche di litio e sodio metallico con simulazioni DFT, analizzando la formazione di dimeri e oligomeri del VC e valutando le interazioni elettrochimiche con sali, liquidi ionici e polimeri conduttori. Infine, mediante dinamica molecolare con potenziali derivati da tecniche di machine learning, sono state approfondite le proprietà dinamiche e di trasporto ionico dell'elettrolita polimerico (PEO) sulla superficie metallica anodica.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### Reazioni di formazione del SEI con Density Functional Embedding Theory

La descrizione della reattività di molecole di solvente o additivi presenti nel mezzo elettrolitico sulle superfici metalliche può chiarire il ruolo dell'interfaccia anodica rispetto ai meccanismi di formazione del SEI. Attraverso lo studio della reazione di apertura d'anello del vinilene carbonato (VC) sulla superficie di Li metallico, è stato possibile analizzare il meccanismo di reazione con cui avvengono i primi stadi di formazione del SEI. Infatti, il VC è ampiamente utilizzato come additivo in diversi mezzi elettrolitici, in quanto sembra stabilizzare l'anodo di litio metallico in seguito a reazioni di polimerizzazione. A causa della difficoltà intrinseca dell'applicazione di tecniche di caratterizzazione *in operando*, l'effettiva composizione del SEI formato da VC non è ben nota. Tra le specie identificate, vi sono sicuramente carbonato di litio, ossidi di litio, e specie organiche sia molecolari (acetilene) che polimeriche (catene polietileniche e poliviniliche).

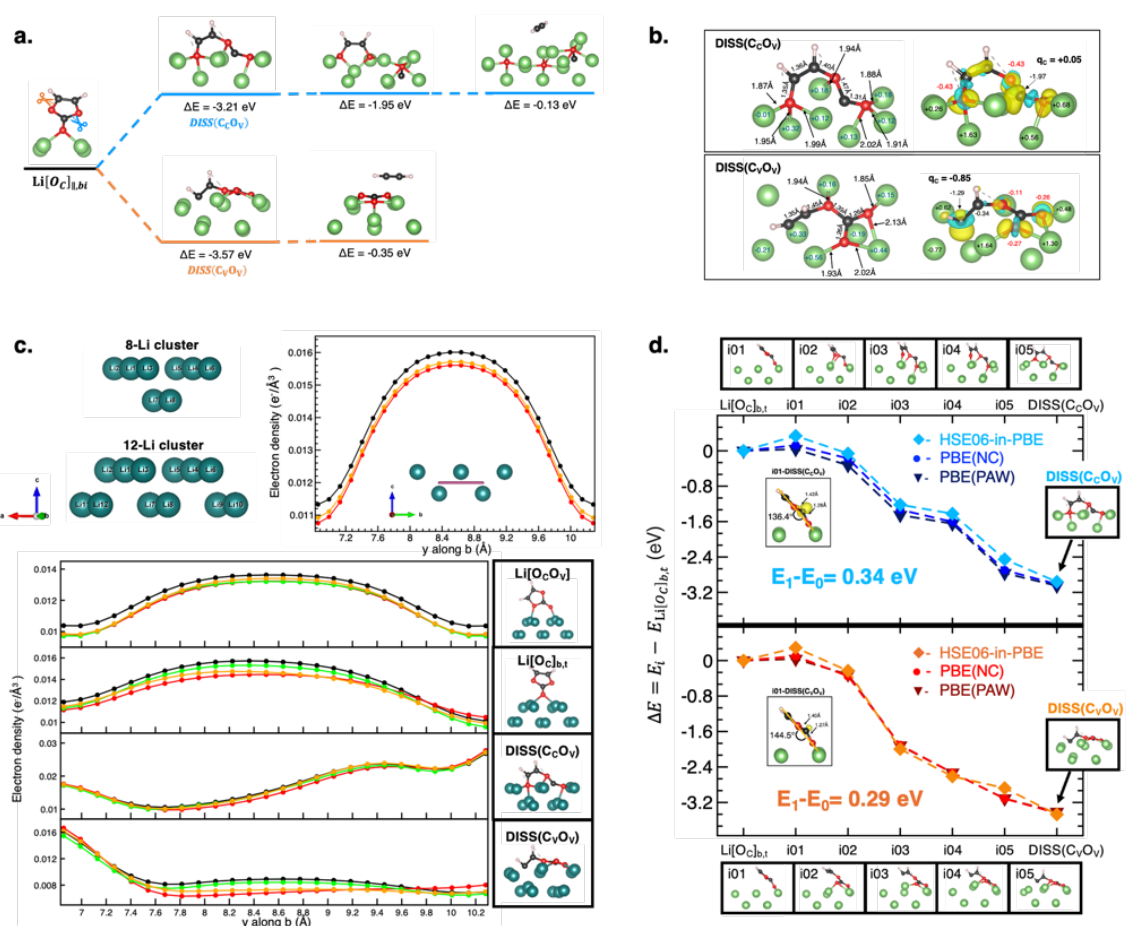
È possibile indagare questi aspetti studiando l'interfaccia tra la superficie (001) del Li metallico e la molecola di VC nonché dei suoi prodotti di dissociazione. In particolare, sono state considerate due possibili aperture d'anello in due siti diversi: (i) la rottura del legame carbonio carbonilico - ossigeno vinilico; (ii) la rottura del legame carbonio vinilico - ossigeno vinilico.

Per delucidare questi aspetti e impostare un'indagine teorica appropriata, bisogna tener conto della natura complessa ed eterogenea di questo tipo di interfaccia: da un lato, un solido cristallino con carattere metallico, dall'altro specie molecolari organiche con carattere potenzialmente anionico/radicalico (specie a carica localizzata che derivano dalla dissociazione del VC).

È stato quindi sviluppato e messo a punto un metodo di *embedding*, nell'ambito della *Density Functional Embedding Theory* (DFET), che, attraverso una partizione del sistema totale in un *cluster* e un *environment*, consente di applicare due livelli di teoria distinti in base alla diversa natura chimica ed elettronica. Nel caso in questione, il cluster contiene il sistema molecolare (VC e suoi derivati di dissociazione) e 8 atomi della superficie di litio metallico (ottenuti da test di convergenza), in modo da rappresentare lo spazio reattivo, mentre l'*environment* è dato dal modello slab della superficie di litio restante. In questo modo, il *cluster* può essere opportunamente trattato con livelli di teoria più accurati (funzionali ibridi), mentre l'*environment* a livello DFT-GGA, mantenendo un buon compromesso accuratezza/costo computazionale.

Dalla Figura 3, si può notare come a livello DFET(HSE06-in-PBE) entrambi i meccanismi di apertura d'anello prevedono una barriera termodinamica che deriva dalla piramidalizzazione del carbonio carbonilico. A livello DFT(PBE), le reazioni risultano essere prive di barriere.

La predizione di tali barriere energetiche è in linea con le osservazioni sperimentali: una porzione di VC si riduce totalmente fino a formare acetilene (dissociazione completa), un'altra parte invece funge da iniziatore di polimerizzazione (i due TS sono rappresentati da una specie anionica e una radicalica). Tali risultati preliminari rappresentano un avanzamento metodologico importante per l'applicazione di metodi DFET in sistemi simili, e pongono la base per ulteriori studi sugli stadi successivi di formazione del SEI (paragrafo seguente).



**Figura 1** Reattività del VC su Li metallico: a) due percorsi di dissociazione possibili: rottura legame carbonio carbonilico-ossigeno vinilico e rottura legame carbonio vinilico-ossigeno vinilico; b) analisi strutturale ed elettronica degli stati di transizione dei due meccanismi di apertura d'anello; c) validazione e messa a punto del metodo DFET; d) profilo energetico ottenuto mediante CI-NEB a livello DFT e DFET della reazione di dissociazione del VC secondo i due meccanismi proposti.

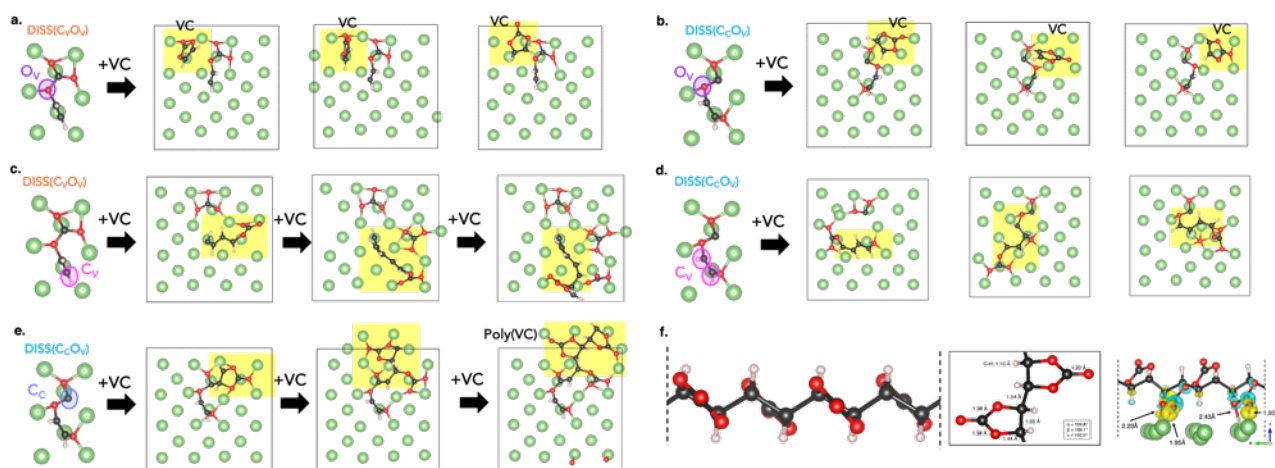
## Strutturazione dell'elettrolita sull'interfaccia anodica

La caratterizzazione delle proprietà di interfaccia elettrodo metallico-elettrolita da un punto di vista strutturale ed elettronico favorisce la comprensione del comportamento elettrochimico in fase di ciclazione, e quindi il design di interfacce efficienti.

### 7.1.1 Interazione tra litio metallico e SEI: formazione di dimeri e oligomeri del VC

Facendo seguito allo studio precedente su Li metallico, gli stadi successivi all'apertura d'anello del VC sulla superficie (001) sono stati simulati tramite la reattività dei prodotti di dissociazione precedentemente caratterizzati con una seconda molecola di VC. Come si può osservare nella Figura 2, sono state considerate diverse casistiche:

- In **Figura 2a e b**, è stato simulato l'attacco di una seconda molecola di VC ad entrambi i prodotti di dissociazione del VC sull'ossigeno vinilico in tre configurazioni differenti. Non è stata osservata alcuna reattività;
- In **Figura 2c**, è stata considerata la progressiva aggiunta di molecole di VC al prodotto DISS(C<sub>v</sub>O<sub>v</sub>) sull'ossigeno vinilico, che ha portato alla graduale apertura d'anello delle molecole aggiunte e la formazione di una catena polietilenica terminale (come evidenziato nei riquadri gialli);
- In **Figura 2d**, l'attacco di una seconda molecola di VC sul substrato DISS(C<sub>c</sub>O<sub>v</sub>) su entrambi i carboni vinilici presenti ha portato in ogni caso alla formazione di una catena polietilenica interna;
- In **Figura 2e**, la progressiva reazione di VC con DISS(C<sub>c</sub>O<sub>v</sub>) sul sito di carbonio carbonilico ha determinato la formazione di una catena polivinilica. L'interazione tra poly(VC) e Li metallico è riportata in **Figura 2f**.



**Figura 2** Interfaccia Li metallico/SEI: formazione di dimeri e oligomeri dai derivati di dissociazione del VC. Addizione di una seconda molecola di VC (da sopra a sotto) all'ossigeno vinilico, carbonio vinilico e carbonio carbonilico dei substrati prodotti di dissociazione derivanti dall'apertura d'anello (da sinistra a destra). Il panel f) mostra l'interazione tra il poly(VC) e il Li metallico.

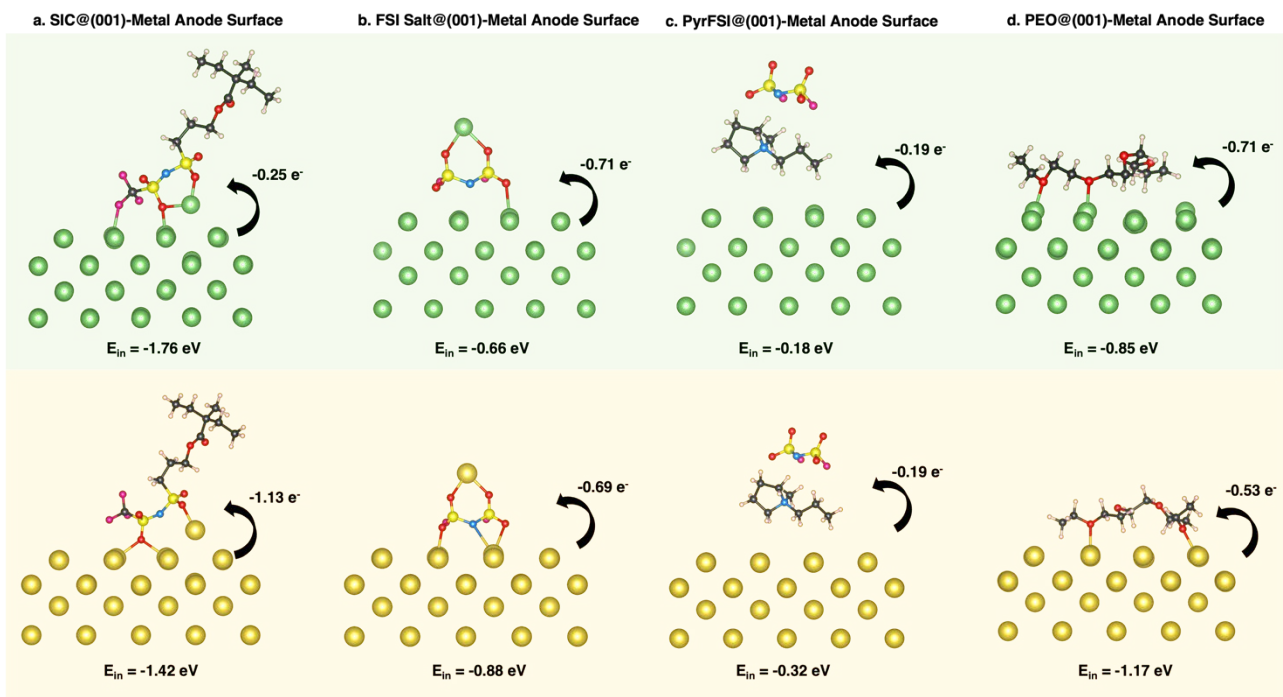
### 7.1.2 Interazione tra litio/sodio metallico con elettroliti di nuova generazione

L'analisi complessiva della strutturazione dell'elettrolita su anodi metallici implicherebbe l'utilizzo di sistemi molto grandi, in cui si potrebbero modellare composizioni elettrolitiche realistiche e quindi valutare simultaneamente l'effetto di sali, liquidi ionici, polimeri conduttori di ioni, additivi, ecc. Tuttavia, si può approcciare al complesso problema computazionale impostando dapprima dei sistemi-modello semplici, in cui vengono valutate singolarmente le interazioni metallo/liquido ionico, metallo/sale e metallo/polimero.

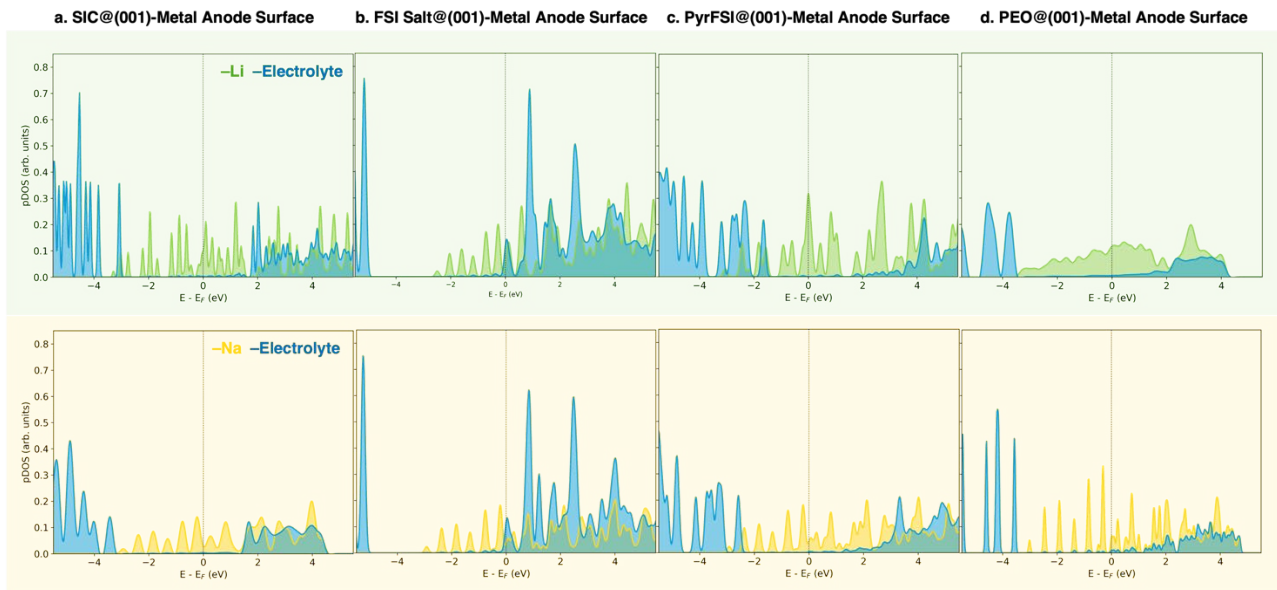
In particolare, sono stati considerati i seguenti sistemi-modello interagenti con le superfici (001) di Litio e Sodio metallico:

- **Single-Ion-Conductor (SIC = PMTFSILi/PMTFSINa)**, ovvero un polimero conduttore di singolo ione: bloccando covalentemente un anione quale TFSI ad uno scheletro polimerico, il numero di trasporto del catione ( $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ ) può essere notevolmente incrementato;
- **Pyr<sub>13</sub>FSI**, uno dei liquidi ionici più utilizzati, mostrando elevata stabilità termica ed elettrochimica e buone prestazioni sia in elettroliti liquidi sia come additivo plasticizzante in formulazioni polimeriche;
- **LiFSI/NaFSI**, i sali corrispondenti utilizzati in combinazione a liquidi ionici contenenti anioni FSI;
- **PEO**, polimero conduttore di ioni ampiamente utilizzato come elettrolita con buone prestazioni sia con  $\text{Li}^+$  che con  $\text{Na}^+$ .

Per ciascuna interfaccia modello, sono state derivate proprietà strutturali, elettroniche ed energetiche, al fine di descrivere le interazioni chimico-fisiche principali (vedi Figura 3 e Figura 4). Come si evince dalla Figura 3, tutti i sistemi-modello considerati presentano valori di *interaction energy* negative, indicando la presenza di interazioni stabilizzanti all'interfaccia elettrodo/elettrolita. In particolare, le interazioni più forti (*interaction energy* più negative) si osservano in corrispondenza della formazione di legami metallo-elettrolita (i.e.,  $O_{\text{SIC}}$ ,  $O_{\text{FSI}}$ ,  $N_{\text{FSI}}$ ,  $O_{\text{PEO}}$ ), sia nel caso della superficie di litio metallico che in quella di sodio metallico. L'analisi delle cariche di Bader e la differenza di carica all'interfaccia rivela come in tutti i sistemi vi sia un trasferimento di densità elettronica dall'anodo all'elettrolita (come mostrato dalle frecce nere in Figura 3). Il grado di trasferimento elettronico correla con i valori di *interaction energy*, indicando che la maggiore interazione è di origine elettronica.



**Figura 3** Modelli strutturali dei sistemi-modello considerati per le interfacce anodo metallico (litio, sopra; sodio, sotto)/elettrolita (da sinistra a destra, *single ion conductor* - SIC, sale di litio/sodio, liquido ionico, PEO). I valori di *interaction energy* per ciascuna interfaccia sono ottenuti a livello di teoria DFT(PBE-D3BJ). Le frecce indicano la direzione del trasferimento di carica, dalla superficie metallica al sistema elettrolitico, derivato tramite analisi delle cariche di Bader.



**Figura 4** Analisi della struttura elettronica dei sistemi-modello considerati per le interfacce anodo metallico (litio, sopra; sodio, sotto) / elettrolita (da sinistra a destra, single ion conductor – SIC, sale di litio/sodio, liquido ionico, PEO). Grafici della densità di stati proiettata sul metallo (linee verde e gialla per litio e sodio, rispettivamente) e sull'elettrolita (linee blu) calcolate a livello di teoria DFT(PBE-D3BJ).

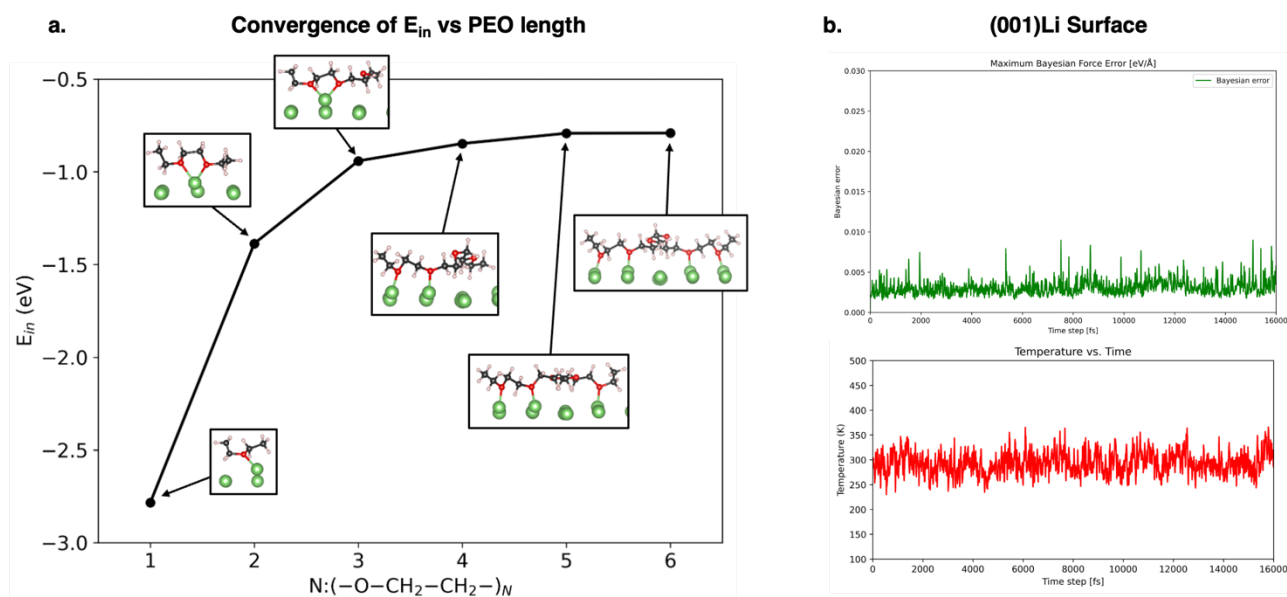
## Proprietà dinamiche

L'analisi delle proprietà di trasporto ionico all'interfaccia consente di approfondire i principali effetti dell'elettrolita sulla diffusione di ioni litio e sodio. Per ottenere simulazioni di dinamica molecolare realistiche, che riescano cioè a descrivere e campionare la diffusione di tali ioni in interfacce elettrodo/elettrolita eterogenee ad un livello multiscala, è necessario sviluppare potenziali efficaci in grado di descrivere l'eterogeneità dei sistemi in esame. Oggigiorno, le tecniche di machine learning consentono di accelerare notevolmente l'ottimizzazione di parametri, attraverso un training opportuno eseguito su dataset sufficientemente ampi.

In questa LA, è stato adottato il tool di machine learning *on the fly*, come implementato nel codice di calcolo VASP, al fine di ottenere un potenziale attendibile per campionare la strutturazione del PEO sulla superficie (001) del litio metallico attraverso AIMD.

Dapprima, è stato valutato l'andamento della *interaction energy* rispetto al numero di unità monomeriche di PEO considerate nel modello strutturale, al fine di valutare la variazione del grado di interazione con le dimensioni del polimero. Dal grafico riportato in Figura 5a, si può osservare come l'*interaction energy* è a convergenza entro la soglia di 0.05 eV/f.u. in corrispondenza del tetramero, che quindi può essere considerata una lunghezza di catena sufficiente per la descrizione realistica dell'interfaccia (paragrafo precedente).

Al fine di esplorare l'intero spazio conformazionale del polimero, sono state impostate in primo luogo due dinamiche ML *on the fly* sui sistemi PEO (modello tetrameric) e slab di Li metallico separatamente. Come evidente in Figura 5b, la dinamica presenta un errore Bayesiano entro il 4%. L'andamento della temperatura nel tempo per la dinamica condotta in un ensemble di tipo NVT, riportato in Figura 5b, indica che il sistema è equilibrato.



**Figura 5** a) Grafico della *interaction energy* in funzione del numero di unità monomeriche considerate per la catena di PEO calcolata a livello DFT(PBE-D3BJ). b) Analisi della dinamica ML *on the fly* condotta sullo slab di Li metallico: errore Bayesiano e temperatura in funzione del time step.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non applicabile.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

- “Vinylene carbonate reactivity at lithium metal surface: first-principles insights into the early steps of SEI formation”, F. Fasulo, A.B. Muñoz-García, A. Massaro, O. Crescenzi, C. Huang, M. Pavone. *J. Mater. Chem. A*, 11, 5660-5669 (**2023**)

## 10 Eventi di disseminazione

Comunicazioni poster a congressi scientifici nazionali ed internazionali

- “Unveiling vinylene carbonate reactivity at Lithium metal anode interface via Density Functional Embedding Theory” - F. Fasulo, A. Massaro, A. B. Muñoz-García, M. Pavone - European Conference on Computational and Theoretical Chemistry. Thessaloniki (Greece) - 27-31/08/2023
- “Density functional embedding theory for modeling vinylene carbonate reactivity at lithium metal anode interface” - F. Fasulo, A. Massaro, A. B. Muñoz-García, M. Pavone - ACS Fall meeting 2022: Sustainability in a changing world. McCormick Place Convention Center, Chicago (USA) - 21-25/08/2022

## Contributi orali a congressi scientifici nazionali ed internazionali

- *"Multiscale simulations of heterogeneous Li metal interfaces for next generation batteries"*, A. Massaro, F. Fasulo, A. Langella, A. B. Muñoz-García, M. Pavone - Nanoinnovation. Rome (Italy) - 11-13/09/2024
- *"New Insights on Molecular Reactivity at Electrode-Electrolyte Interfaces with Advanced First Principles Embedding Methods"* - F. Fasulo, A. Massaro, A. B. Muñoz-García, M. Pavone - 9th EuChemS: Chemistry Congress 2024. Convention Centre, Dublin (Ireland) - 7-11/07/2024
- *"New Atomistic Insights on Ring-Opening Reductive Reaction of Vinylene Carbonate at Lithium Metal Interface"* - F. Fasulo, A. Massaro, A. B. Muñoz-García, M. Pavone - IWES 2023: Second Italian Workshop on Energy Storage. Hotel Gruner Baum, Bressanone (Italy) - 25-27/01/2023
- *"Rational design of nanostructured anode materials: a theoretical perspective towards post-lithium batteries"* - A. Massaro, F. Fasulo, A. Langella, A. B. Muñoz-García, M. Pavone - MUSICHEM Spring Workshop, Anacapri (Italy) - 29/05/2023
- *"Vinylene carbonate degradation at the electrode surface in lithium metal batteries: new insights from density functional embedding theory"* - A. Massaro, F. Fasulo, A. B. Muñoz-García, O. Crescenzi, C. Huang, M. Pavone - ACS Fall 2023, San Francisco (CA, USA) - 13-17/08/2023
- *"Reactivity of vinylene carbonate at lithium metal anode interface: new insights from density functional embedding theory"* - F. Fasulo, A. Massaro, A. B. Muñoz-García, M. Pavone - WINTER MODELING 2022: Winter Modeling on Valentine's Day (... and the day after). Complesso dei SS. Marcellino e Festo, Napoli (Italy) - 14-15/02/2022
- *"Ab-initio study of Vinylene Carbonate reactivity at lithium metal interface"*. XIII Convegno INSTM: Advanced Materials and Green Processes for a Sustainable Society, Sestriere (Italy) - 23-26/01/2022
- *"Unveiling electrolyte reactivity at lithium metal anode with density functional embedding theory"* - F. Fasulo, A. Massaro, A.B. Muñoz-García, M. Pavone - Giornate dell'Elettrochimica Italiana, Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana (GEI - SCI), Orvieto (Italy) - 11-15/09/2022