



Ricerca di Sistema elettrico

Elettrodi inorganici nanostrutturati innovativi per batterie sodio-ione

C. Gerbaldi, F. Bella, F. Colò, G. Piana, G. Meligrana



POLITECNICO
DI TORINO

ELETTRODI INORGANICI NANOSTRUTTURATI INNOVATIVI PER BATTERIE SODIO-IONE

C. Gerbaldi, f. Bella, f. Colò, g. Piana, g. Meligrana (Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia – Politecnico di Torino)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali elettrodi ed elettroliti per batterie sodio-ione"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Claudio Gerbaldi

Si ringrazia il Sig. Mauro Raimondo, del Politecnico di Torino per l'analisi dei materiali tramite microscopia FESEM/EDX. Si ringrazia il Prof. D. A. Drabold per aver fornito le coordinate di riferimento del sistema TiO_2 amorfo. Le risorse di calcolo e il relativo supporto tecnico utilizzato per questo lavoro sono stati forniti dall'infrastruttura di calcolo ad alte prestazioni CRESCO/ENEAGRID e dal suo personale. L'infrastruttura di calcolo ad alte prestazioni CRESCO/ENEAGRID è finanziata dall'ENEA, l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile e dai programmi di ricerca italiani ed europei, per informazioni vedasi <http://www.cresco.enea.it/english>.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 STRUTTURA DELLA CELLA A IONI SODIO E RELATIVI MATERIALI ATTIVI.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 PROCEDURA SPERIMENTALE ADOTTATA PER LA PREPARAZIONE DI NANOTUBI DI TiO ₂ ALLINEATI VERTICALMENTE.....	8
2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE.....	8
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA IN CELLE AL SODIO.....	10
2.4 CORRELAZIONE STRUTTURA/PROPRIETÀ TRAMITE APPROCCIO CHEMIOMETRICO DOE.....	12
2.5 CORRELAZIONE STRUTTURA/PROPRIETÀ TRAMITE APPROCCIO COMPUTAZIONALE.....	17
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	21

Sommario

Nello scenario stimolante dei materiali anodici per le batterie agli ioni di sodio, i nanotubi di diossido di titanio (TiO_2) possono concretamente rappresentare la scelta vincente in termini di costi, scalabilità della procedura di preparazione e stabilità a lungo termine in celle per lo stoccaggio elettrochimico dell'energia. Negli ultimi anni sono state formulate varie ipotesi sul reale meccanismo di inserimento reversibile degli ioni sodio nella struttura del TiO_2 e le pubblicazioni in letteratura riportano valutazioni spesso controverse a questo riguardo. Come abbiamo precedentemente dimostrato nel corso del lavoro di ricerca compiuto nell'anno 2016, quando questi elettrodi vengono utilizzati senza l'aggiunta di additivi leganti o migliorativi della conducibilità elettrica, si nota una risposta elettrochimica intrinsecamente diversa e peculiare tra i tappeti di nanotubi di TiO_2 amorfi e quelli cristallini con fase anatasio, quando entrambi sono ottenuti mediante semplice ossidazione anodica.

In questo lavoro, abbiamo approfondito la conoscenza della tematica in oggetto attraverso uno studio chimico-fisico dettagliato, abbinato ad un approccio chemiometrico a cui si affiancano una caratterizzazione computazionale ed elettrochimica dei nanotubi di TiO_2 , che sono stati sintetizzati applicando tempi variabili di crescita anodica e differenti trattamenti termici, vale a dire i parametri sperimentali che, durante la preparazione, influenzano in maniera più significativa le caratteristiche e prestazioni dei materiali. L'approccio chemiometrico è qui proposto per ottenere un'analisi multivariata solida e concreta dei materiali da impiegare come elettrodi in batterie a ioni sodio. Tale approccio statistico è stato combinato con una analisi di modelling ab initio attraverso calcolo DFT a partire dai risultati delle ciclezioni galvanostatiche, che ha consentito di identificare l'anatasio ottenuto attraverso elevati tempi di crescita come il polimorfo di TiO_2 più promettente come materiale anodico. I risultati ottenuti possono sicuramente rappresentare un punto di riferimento per gli studi futuri nell'ambito dei materiali anodici nanostrutturati per batterie agli ioni di sodio, attualmente uno dei sistemi più studiati nel settore dei sistemi di accumulo di energia da fonti rinnovabili.

1 Introduzione

Ad oggi, i combustibili fossili sono la risorsa energetica più utilizzata in tutto il mondo. Tuttavia, l'esaurimento delle fonti di energia fossile e l'inquinamento ambientale hanno generato notevole agitazione sia in politica che tra la gente comune. Questo ha portato a valutare diverse forme di energia rinnovabile più pulite basate su vento, sole, onde, maree e calore naturale della Terra.

Il crescente utilizzo delle risorse rinnovabili ha rivelato diverse problematiche legate ad esse, come ad esempio stabilizzare il loro carattere intermittente nel tempo rendendole così più affidabili e agevolmente integrabili nel sistema elettrico, in totale sicurezza. Inoltre, è importante bilanciare la produzione elettrica e la domanda tra giorno e notte per ottimizzare l'utilizzo della rete.

Al fine di risolvere questi problemi e creare una rete intelligente, un sistema di stoccaggio di energia (ESS) efficiente su larga scala risulta di fondamentale importanza. Tra le varie tecnologie di accumulo di energia elettrica le batterie secondarie (o ricaricabili) sono le migliori candidate grazie alla loro versatilità, l'elevato rendimento e la facile manutenzione.

Attualmente le batterie a ioni di litio (LIB) sono i dispositivi di accumulo dell'energia più utilizzati nel mercato dell'elettronica portatile fin dalla loro prima commercializzazione negli anni '90 [1]. La loro introduzione nel campo automobilistico per veicoli elettrici o ibridi potrebbe ridurre la dipendenza dai combustibili fossili. In particolare, sono state realizzate applicazioni pratiche di batterie al litio con la più alta densità di energia e lungo ciclo di vita; per questi motivi, tali dispositivi rappresentano la prima scelta nella realizzazione di un sistema di stoccaggio efficiente su larga scala.

Sfortunatamente, l'elemento principale dei suddetti accumulatori, il litio, non è uniformemente distribuito a livello geografico e non è tra i più abbondanti elementi costituenti le rocce della crosta terrestre come mostrato in **Figura 1**.

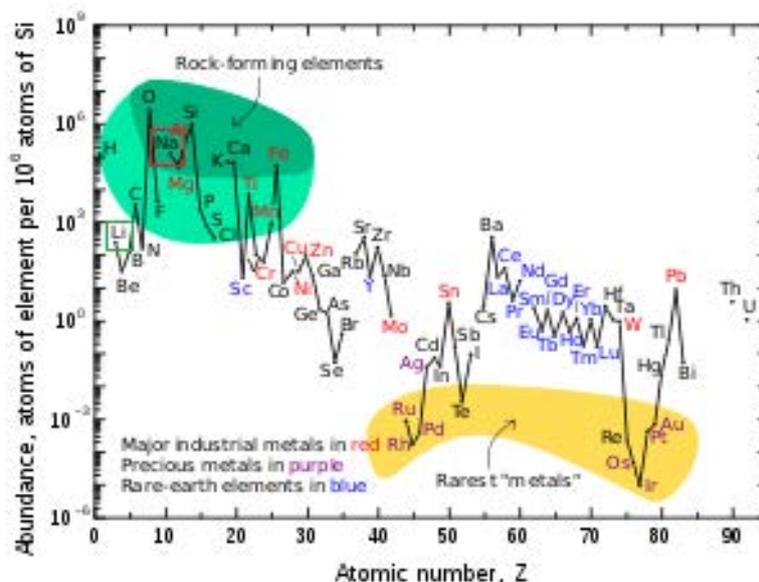


Figura 1: Quantità degli elementi presenti nella crosta terrestre (fonte Wikipedia).

Dunque, il crescente aumento della domanda su larga scala di litio porterebbe a un aumento di prezzo della materia prima e, di conseguenza, delle batterie. Perciò si ha la necessità di batterie ricaricabili stabili e durature, che rispettino elevati requisiti di sicurezza e abbiano un basso costo; pertanto, queste batterie devono essere basate su risorse più abbondanti sul pianeta.

A questo scopo dal 2010 le batterie al sodio (NIB) sono tornate a essere oggetto di studio come sostitutive delle LIB per ESS su larga scala [2], grazie anche ai progressi conseguiti negli ultimi 30 anni sulla qualità dei materiali elettrodici, elettroliti e delle tecnologie di produzione più in generale. Il sodio (Na) è il quarto elemento più abbondante sulla Terra, largamente presente in diversi tipi di precursori, come ad esempio

carbonati, ossidi o disciolto nell'acqua marina come cloruro. Sodio e litio, collocati nello stesso gruppo della tavola periodica, hanno proprietà chimiche e fisiche simili; in particolare, il potenziale di riduzione del sodio ($E^+_{Na/Na}$) è di solo 0,3 V superiore a quello del litio (riferito al potenziale standard dell'idrogeno). Infatti, già negli anni '80 vennero condotti studi sull'immagazzinamento di energia elettrochimica in dispositivi a base di sodio, in contemporanea a quelli sul sistema litio che evidenziarono processi di accumulo chimico simili a temperatura ambiente [2], fattore molto importante in quanto renderebbe possibile l'impiego di composti simili per entrambi i sistemi.

Tuttavia, vi sono alcune ovvie differenze tra i due elementi: gli ioni Na^+ hanno un volume maggiore rispetto agli ioni Li^+ ; inoltre il sodio è più pesante del litio. Questi fattori vanno a influenzare la stabilità delle fasi, le proprietà di trasporto e la formazione di interfasi che di conseguenza portano le NIB ad avere una densità di energia gravimetrica/volumetrica inferiore alle LIB; nonostante ciò, quest'ultima non è un parametro cruciale quando si parla di ESS e la capacità delle batterie è principalmente determinata dalle caratteristiche dei materiali che fungono da elettrodi. Per questo il sodio rimane comunque più interessante nel campo di sistemi di stoccaggio dell'energia a basso costo su larga scala.

1.1 Struttura della cella a ioni sodio e relativi materiali attivi

Negli ultimi anni, parte della comunità scientifica ha rivolto il suo interesse allo sviluppo di un sistema a ioni di sodio che operi a temperatura ambiente con un funzionamento reversibile [3]: nel processo di scarica l'anodo viene ossidato rilasciando elettroni nel circuito e ioni nell'elettrolita.

Gli ioni si muovono attraverso l'elettrolita dall'anodo verso il catodo, nel quale vengono assorbiti per compensare la carica negativa che fluisce dal circuito esterno. Nel processo di ricarica, gli ioni e gli elettroni fluiscono in senso opposto in modo tale che gli ioni si inseriscano nell'anodo. Questo è dunque un processo reversibile, tuttavia l'inserzione e l'estrazione degli ioni di sodio causano modifiche sostanziali della struttura del materiale elettrodico e portano anche alla possibile degradazione dell'elettrodo. Al fine di migliorare le prestazioni della batteria (e soprattutto la durabilità) sono necessari studi sui materiali e la loro interazione con gli ioni Na^+ per produrre elettrodi ad alte performance; inoltre, vanno altresì analizzati numerosi aspetti come il SEI (ovvero l'interfase solido-elettrolita) e il trasporto di carica e ioni attraverso ad esso, i meccanismi di inserimento e estrazione di Na^+ e il loro trasporto e cinetica in diversi sistemi elettrodici ed elettrolitici. In **Figura 2**, è raffigurata una rappresentazione schematica di un sistema basato sul sodio oggetto del presente lavoro di ricerca.



Figura 2: Illustrazione di un sistema a ioni di sodio [1,3].

Numerosi composti sono stati sintetizzati e studiati come possibili materiali per il catodo di una batteria al sodio, tuttavia si è ancora alla ricerca dei materiali ideali con la più alta capacità e con l'appropriato voltaggio di lavoro. In particolare, si è alla ricerca di materiali catodici altamente reversibili, basati sulla

reazione di intercalazione che consiste nell'inclusione reversibile di una specie ospite (gli ioni Na^+) tra gli strati della struttura cristallina, analoghi a quelli delle batterie al litio, per ottenere NIB a elevato numero di cicli e alta capacità.

Lo sviluppo di un elettrolita adatto è un aspetto fondamentale tanto quanto sviluppare materiali idonei per gli elettrodi per ottenere NIB ad elevate prestazioni, questo perché l'elettrolita interagendo con l'elettrodo crea uno strato protettivo sull'elettrodo, il SEI, la cui bontà andrà ad influenzare le proprietà della batteria in quanto gli ioni devono diffondere attraverso ad esso. Vari composti sono stati investigati prendendo spunto da quelli utilizzati per le batterie al litio, come le soluzioni di elettroliti organici, gli elettroliti solidi inorganici o gel polimerici ed i liquidi ionici. Attualmente in ambito accademico gli elettroliti considerati più idonei per una batteria agli ioni di sodio sono soluzioni a base di miscele di esteri derivanti dall'acido carbonico, solventi organici polari, in cui sono disciolti sali di sodio (il più utilizzato è NaPF_6) assieme ad additivi come il FEC (fluoroetilene carbonato, che contribuisce a formare strati superficiali conduttivi a livello ionico e non elettronico insolubili passivando così le superfici degli elettrodi) [1].

Uno dei maggiori problemi della tecnologia delle batterie al sodio è tuttavia trovare materiali anodici adatti. Infatti la grafite, l'anodo di riferimento nelle LIB per le sue elevate performance e il suo basso costo, non può essere utilizzata come anodo nei sistemi NIB in quanto il sodio non intercala negli strati del materiale attivo offrendo prestazioni molto basse. I materiali anodici possono essere suddivisi in tre principali categorie in base ai meccanismi di stoccaggio degli ioni di sodio. Alla prima categoria appartengono i composti che si basano sulla reazione di inserzione, ovvero l'ingresso degli ioni nelle cavità presenti nella struttura tridimensionale del materiale. In questo gruppo si distinguono materiali a base di carbonio (in particolare l'hard carbon per la ragionevole capacità, circa 300 mAh g^{-1} , e il basso potenziale operativo, quasi $0 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}$, tuttavia l'intercalazione degli ioni in esso rimane da approfondire) e a base di ossidi di titanio nelle sue varie forme polimorfiche (anch'essi dal basso potenziale operativo, hanno un basso costo e non sono tossici) [1,2]. I materiali della seconda categoria si basano sulla reazione di conversione, ovvero il materiale che forma l'elettrodo reagisce chimicamente reversibilmente con gli ioni per andare a formare un nuovo composto. Ossidi, solfuri e fosfuri di alcuni metalli di transizione (come Fe, Co, Mo, Sn, Cu) presentano elevate capacità teoriche e possono accettare ioni attraverso questo tipo di reazione, in base al metallo la reazione di conversione potrà essere accompagnata da formazioni di leghe. Il terzo gruppo consiste in composti basati su Sn, Bi, P, Si, Ge, As, Sb che accumulano ioni Na^+ attraverso la formazione di leghe.

I materiali anodici (soprattutto quelli appartenenti alle ultime due categorie) vanno incontro a grandi variazioni di volume dovute alle reazioni che comportano la formazione di nuovi composti ed al raggio atomico del sodio. Sono quindi sottoposti a grandi stress meccanici che spesso portano alla rottura e alla polverizzazione del materiale attivo [2]. Gli attuali materiali anodici presentano scarso numero di cicli, bassa efficienza coulombica, bassa densità di energia ed alcuni bassa conducibilità. Al fine di risolvere questi problemi che limitano le performance delle NIB è possibile ricorrere a metodi avanzati per sintetizzare materiali nanostrutturati. Risultati molto promettenti sono stati ottenuti attraverso la modifica della morfologia/struttura, il rivestimento (ad esempio rivestimenti con ossido di grafene ridotto per migliorare la conducibilità) ed il drogaggio allo scopo di incrementare le performance.

In questo report, verrà presentato un esempio ed uno studio approfondito di un materiale realizzato secondo le metodologie suddette. In particolare, si descriveranno nanostrutture a base di nanotubi di diossido di titanio allineati verticalmente su un substrato conduttivo. La scelta di nanotubi (NT) è stata fatta per aggirare il problema della bassa conducibilità del TiO_2 in quanto forniscono percorsi diffusivi più brevi agli elettroni; inoltre, la presenza di nanopori regolarmente allineati può fornire percorsi preferenziali per l'elettrolita che diviene così in grado di bagnare completamente la superficie del materiale, attivandolo in maniera ottimale. Nello studio qui riportato, i materiali sono stati studiati attraverso caratterizzazioni chimico-fisiche, computazionali e elettrochimiche in funzione dei diversi tempi di crescita e trattamenti termici eseguiti. E' stato inoltre adottato un approccio sperimentale combinato, computazionale e chemiometrico, attraverso il quale si è potuto investigare diverse variabili allo stesso tempo, allo scopo di identificare quale forma polimorfica del TiO_2 sia la migliore per realizzare anodi per batterie a ioni di sodio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Procedura sperimentale adottata per la preparazione di nanotubi di TiO_2 allineati verticalmente

Le matrici di nanotubi di TiO_2 sono state cresciute direttamente da fogli di titanio dello spessore di 70 μm e purezza al 99,96% distribuiti dalla Goodfellow mediante un semplice e rapido processo di ossidazione anodica (anodizzazione). Per pulire i fogli e prepararli così all'uso, è stato rimosso lo strato di ossido che ne ricopre naturalmente la superficie, tale operazione è stata eseguita praticando un processo di *etching* chimico leggero con una soluzione a base di acido fluoridrico (HF 3% in peso in acqua) coadiuvata dall'utilizzo di sonicazione a frequenze ultrasoniche per un tempo pari a 1 min. In un termostato Peltier (LAUDA Omnicoool unit 62 Plus), contenente una soluzione elettrolitica a base di NH_4F allo 0,5% in peso e acqua deionizzata al 2,5% in peso in glicole etilenico, alla temperatura costante di 25 °C, è stato condotto il processo di ossidazione, sotto agitazione magnetica, utilizzando un foglio di platino (di spessore 250 μm alla purezza del 99,99% della Goodfellow) come contro elettrodo.

Variando il tempo di processo nell'intervallo di 1÷10 min e applicando un voltaggio costante di 60 V (tramite l'utilizzo del dispositivo GW Instek SPD-3606 come alimentatore a corrente continua) sono stati prodotti nanotubi di diverse lunghezze, che variano approssimativamente tra i 300 nm e i 5 μm . In seguito a risciacquo in acqua distillata i campioni ottenuti sono stati asciugati con un flusso di azoto. I nanotubi così prodotti sono stati successivamente trattati termicamente a 300, 450 e 650 °C per 1 h in atmosfera non controllata utilizzando una muffola da laboratorio della Abb Furnace Co. per studiare l'effetto della cristallizzazione sulle proprietà elettrochimiche.

2.2 Caratterizzazione morfologica e strutturale

Per caratterizzare la morfologia dei nanotubi di titanio è stata condotta un'analisi di microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM) tramite l'utilizzo dello strumento MERLIN ZEISS, dotato di uno spettrometro a dispersione di energia a raggi X (EDX) per analisi composizionali. Inoltre, per determinare le caratteristiche della struttura cristallina, prima e dopo la ciclazione galvanostatica, è stata impiegata l'analisi di diffrazione a raggi X (XRD) per mezzo dello strumento PANalytical X'Pert MRD Pro, dotato di sorgente raggi X Cu K-alpha e di un monocromatore secondario in grafite ricurva.

I profili delle analisi XRD su campioni anodizzati ottenuti in seguito a diversi trattamenti termici, cioè quelli puramente amorfi (ovvero non trattati termicamente, indicati con $\text{TiO}_2\text{-am}$) e quelli cristallini ottenuti in seguito a ricottura in aria a diverse temperature di 300 ($\text{TiO}_2\text{-300}$), 450 ($\text{TiO}_2\text{-450}$) e 600 °C ($\text{TiO}_2\text{-600}$) sono mostrati in **Figura 3**.

I campioni $\text{TiO}_2\text{-am}$ e $\text{TiO}_2\text{-300}$ mostrano solo picchi di diffrazione del substrato di titanio (riferimento JCPDS 89-5009), indipendentemente dalla lunghezza dei nanotubi, a causa della loro natura amorfa; anche se in alcune pubblicazioni in letteratura viene riportata la formazione di anatasio a 300 °C [4,5], in questo lavoro non è stata riscontrata la formazione di tale struttura cristallina a questa temperatura. Il pattern di diffrazione del $\text{TiO}_2\text{-450}$ rivela la formazione di anatasio policristallino, con picchi di diffrazione corrispondenti ai piani cristallini (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) e (1 0 5) nello strato ossidato (riferimento JCPDS 89-4921), mentre il substrato in titanio metallico ha originato dei picchi di diffrazione aggiuntivi con riferimento JCPDS 89-5009. I cristalli presentano un orientamento preferenziale nella direzione [0 0 1], probabilmente correlato alla disposizione verticale delle strutture nanotubulari e la direzione favorita di crescita sul foglio di titanio. Non sono visibili ulteriori picchi che potrebbero essere imputati ad impurezze di qualsivoglia tipologia. Infine, $\text{TiO}_2\text{-600}$ mostra la presenza di picchi dovuti sia ad anatasio (riferimento JCPDS 89-4921) che a rutilo (riferimento JCPDS 87-0710), in accordo con la struttura cristallina mista di questo campione.

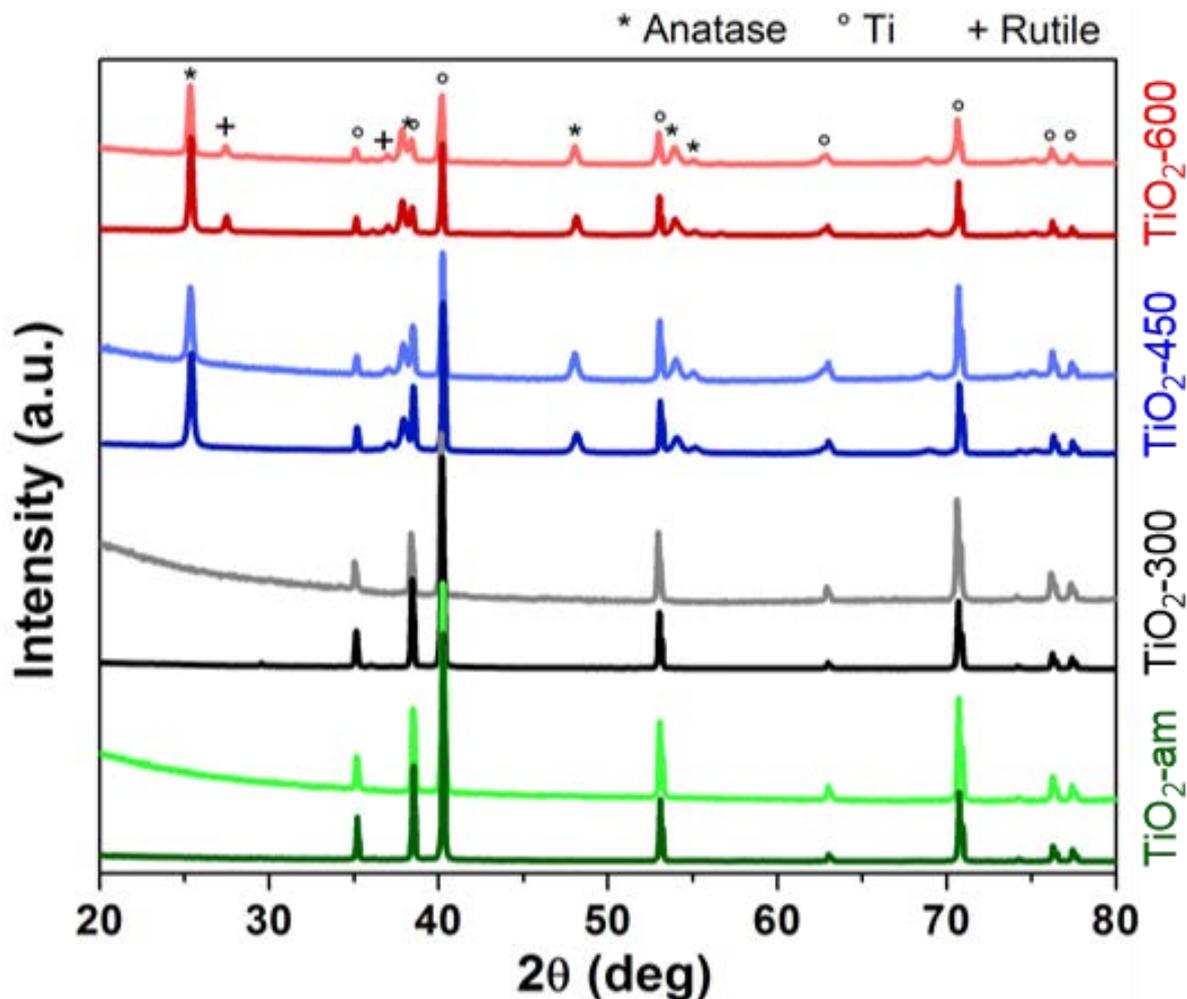


Figura 3. Pattern XRD di campioni di NT TiO₂ non trattati termicamente oppure trattati a 300, 450, 600 °C. I toni di colore più scuri indicano i campioni prima della ciclazione galvanostatica, mentre quelli più chiari indicano gli elettrodi dopo la ciclazione. Il tempo di crescita per anodizzazione è stato mantenuto costante e pari a 5 min.

In una seconda fase del lavoro sperimentale, è stata analizzata l'influenza della lunghezza dei nanotubi di TiO₂ sulle loro proprietà elettrochimiche come elettrodi in celle a ioni di sodio su scala da laboratorio. La lunghezza è stata controllata agendo sul tempo di anodizzazione durante la sintesi: in **Figura 4A** è rappresentata la crescita lineare prevista per tempi di 1, 5 e 10 minuti con le relative immagini FESEM delle sezioni trasversali. Le lunghezze risultanti sono rispettivamente di circa 300, 1800 e 48000 nm, inoltre l'effetto della cristallizzazione sulle performance finali del materiale è stato preso come parametro di interesse. Infatti, la struttura di questi nanotubi di TiO₂, completamente amorfa dopo la sintesi, può essere facilmente modificata nella fase cristallina desiderata (anatasio, rutilo o una fase mista che li contiene entrambi) scegliendo la corretta temperatura di ricottura in atmosfera non controllata. In **Figura 4B** sono riportate le immagini FESEM ad elevato ingrandimento che illustrano l'evoluzione morfologica della parete dei nanotubi durante i trattamenti termici. Riscaldando fino a 300 °C, il nanotubo non subisce quasi alcun cambiamento, tuttavia a temperature di calcinazione più elevate sulle pareti cominciano a essere visibili piccole crepe e un aumento di rugosità dovuto alla formazione di cristalliti. In ogni caso, i tappetini di nanotubi di titania sintetizzati in questo lavoro hanno dimostrato eccellenti caratteristiche in termini di robustezza meccanica e stabilità strutturale.

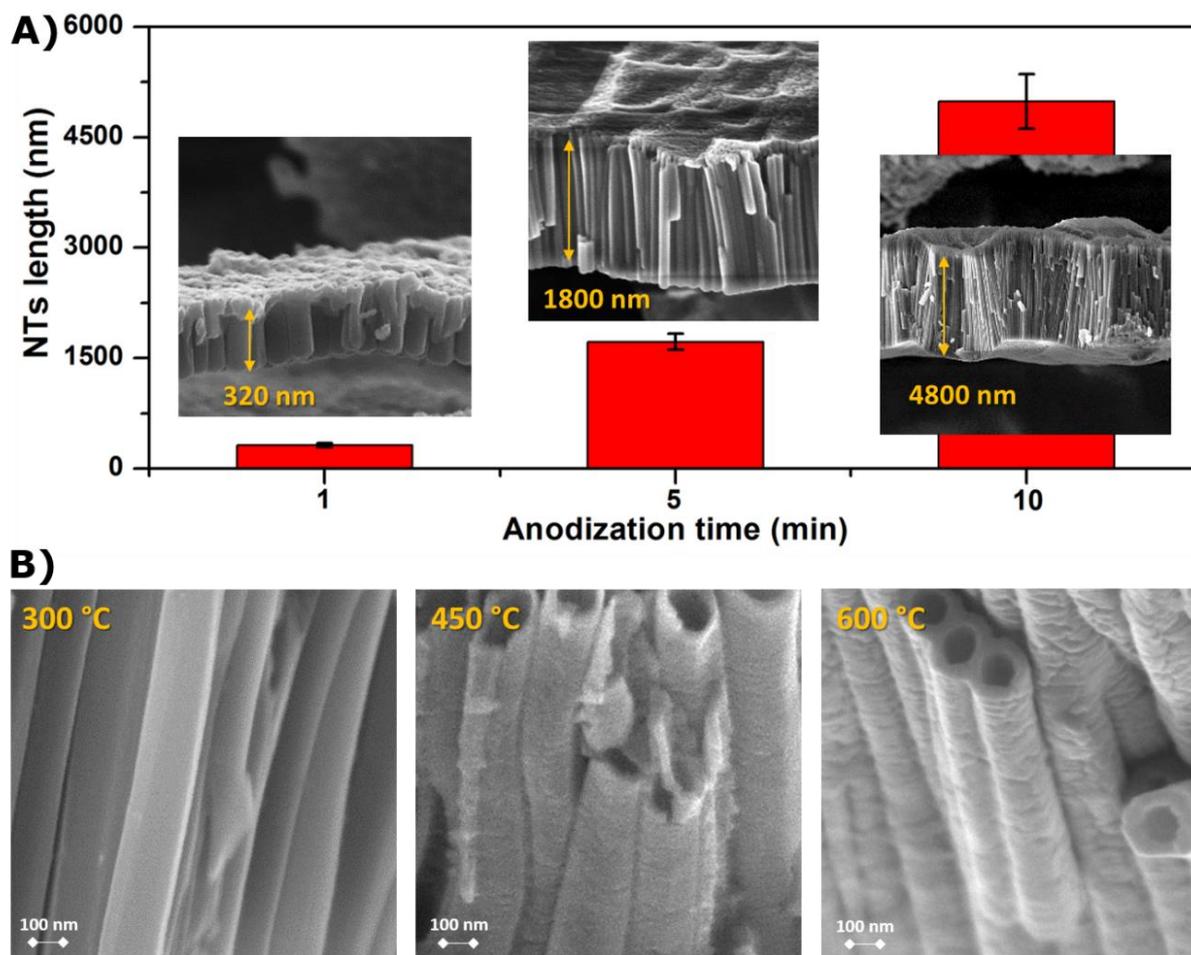


Figura 4. A) Grafico della lunghezza dei nanotubi in funzione del tempo di anodizzazione con relative immagini FESEM raffiguranti differenti lunghezze dei NT. B) Immagini FESEM a elevato ingrandimento dei nanotubi ricotti a differenti temperature (300, 450, 600 °C) per 1 h in atmosfera ambiente.

2.3 Caratterizzazione elettrochimica in celle al sodio

L'indagine sul comportamento elettrochimico dei nanotubi in TiO_2 quando sottoposti alla reazione reversibile di inserzione/deinserzione degli ioni Na^+ è stata eseguita in celle a T in polipropilene a tre elettrodi realizzate mettendo in contatto, nella seguente sequenza, un disco di area di 20 mm^2 di TiO_2 NT su foglio di titanio come elettrodo, un separatore Whatman di grado GF/A imbevuto in una soluzione 1 M di perclorato di sodio (NaClO_4 , Sigma-Aldrich) in propilene carbonato (PC, Sigma-Aldrich) e un foglio di sodio metallico (Sigma-Aldrich) come controelettrodo. La scelta della soluzione a base di NaClO_4/PC è dovuta al basso costo e alla facile reperibilità, inoltre in base alla letteratura scientifica è la più efficace in termini di capacità specifica e efficienza coulombica [4]. La ciclazione a corrente costante di scarica (inserzione degli ioni Na^+)/carica (deinserzione ioni Na^+) è stata eseguita a temperatura ambiente (circa $25 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizzando il sistema di testing BT2000 della Arbin Instruments. La fabbricazione delle celle è avvenuta in atmosfera controllata ed inerte in una Dry-Glove box della Jacomex (contenuto di O_2 e H_2O inferiore a 0.1 ppm) in atmosfera controllata di Argon 6.0 extrapuro. Prima dell'assemblaggio, tutti i campioni sono stati preparati e stoccati in una dry-room ad atmosfera controllata prodotta dalla Soimar Group (10 m^2 , R.H. $< 2\% \pm 1$ alla temperatura di $20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Sono stati eseguiti vari cicli di carica/scarica a corrente costante (galvanostatici), con valori di corrente da 0,1 a 5 mA cm⁻², a temperatura ambiente (range di potenziale tra 0,2 e 2,5 V vs. Na⁺/Na, ovvero le tensione alla quale la cella si considera completamente scarica), con l'obiettivo di valutare il comportamento elettrochimico in celle al sodio su scala di laboratorio. Grazie alla loro capacità di auto-supportarsi in assenza di materiali leganti e alla loro eccellente integrità strutturale, i tappetini di NT in TiO₂ supportati su fogli di titanio metallico sono stati direttamente assemblati in celle al sodio in scala da laboratorio, senza aggiungere additivi per migliorare la conduttività e/o leganti, portando così a un incremento della densità di energia complessiva prodotta dall'elettrodo di lavoro. Profili di capacità specifica in funzione del numero di cicli sono mostrati in **Figura 5** per tutti i campioni in studio.

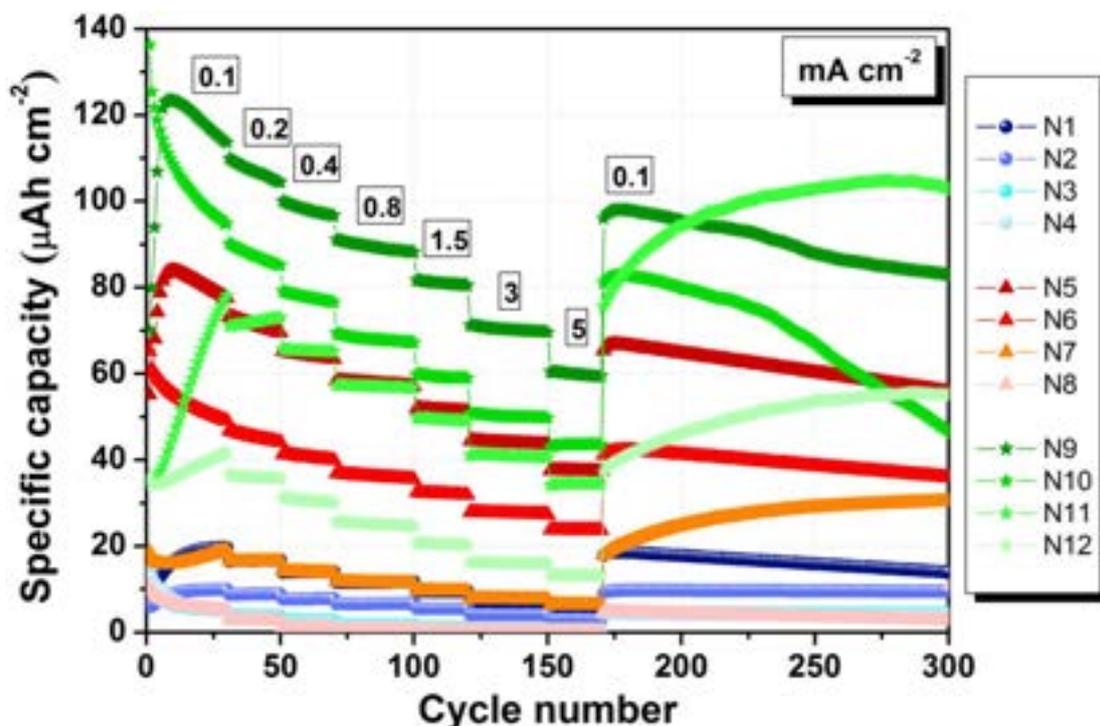


Figura 5. Capacità specifica in scarica in funzione del numero di cicli a differenti densità di corrente (da 0,1 a 5 mA cm⁻²) per celle al sodio assemblate con tappetini di NT TiO₂ (riferirsi alla Tabella 1 per le caratteristiche dei vari elettrodi).

Dalle ciclazioni prolungate eseguite a temperatura ambiente e con diverse densità di corrente applicata (0,1÷5 mA cm⁻²) tra 0,1 e 2,5 V rispetto al riferimento Na⁺/Na sono stati ottenuti i profili di potenziale in funzione della capacità specifica rappresentati in **Figura 6**. La formazione dell'interfaccia solido-elettrolita (SEI) come strato passivante sulla superficie dei nanotubi è chiaramente visibile nel corso della scarica iniziale (inserzione di ioni Na⁺) come plateau di pseudopotenziale a pendenza costante leggermente inferiore a 1,0 V rispetto a Na⁺/Na (profili neri in tutti grafici nella parte superiore della **Figura 6**). Questo fenomeno è il principale responsabile della grande capacità irreversibile e della relativa bassa efficienza coulombica iniziale, in accordo con quanto riportato in letteratura [6,7]. Dopo l'esaurimento delle reazioni irreversibili iniziali, i profili di carica/scarica si rivelano essere tipici profili di potenziale reversibile a forma di S, tipici del TiO₂, dove per entrambe le curve di carica e scarica non è presente un plateau visibile. Tuttavia è possibile vedere l'evoluzione graduale associata alla reazione continua solido-soluzione tra ioni di sodio e materiale attivo, in accordo con il classico comportamento della titania dopo l'inserzione e la deinsertione di ioni Na⁺ [6,8].

Nel complesso, il processo è altamente reversibile per tutti i campioni tenendo conto dei buoni percorsi di diffusione e la quasi totale assenza di cambiamenti strutturali in seguito a reazione reversibile con gli ioni Na⁺, come si può notare dalle capacità di inserzione/deinsertione di ioni di sodio che risultano molto simili

anche quando si aumenta il regime di corrente applicata. Durante i cicli, la simmetria e la forma dei profili di corrente costante rimangono pressoché inalterati, il che indica una buona stabilità strutturale del materiale, come anche confermato dalle analisi a raggi X eseguite dopo ciclazione (**Figura 3**).

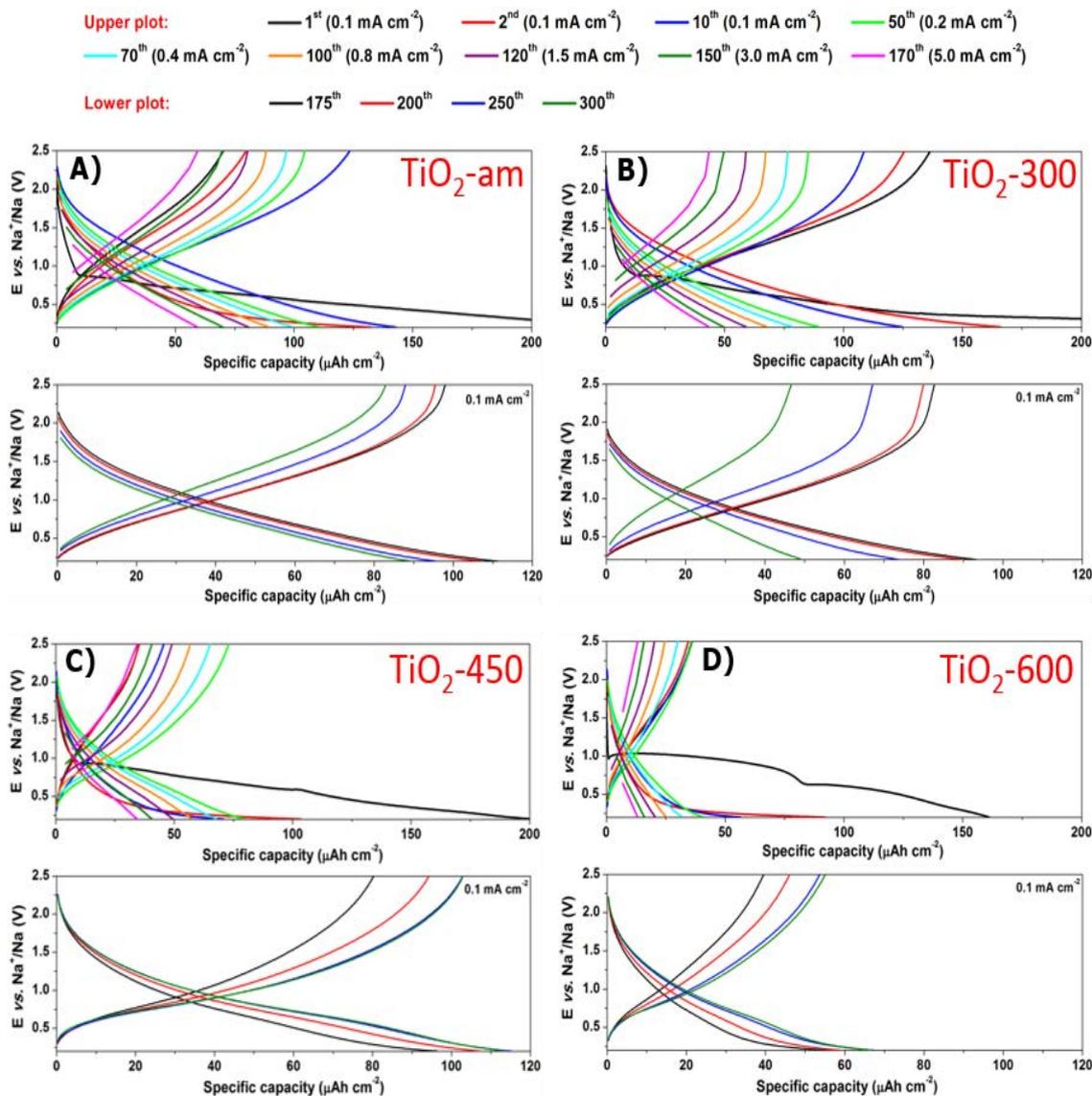


Figura 6. Comportamento elettrochimico a temperatura ambiente dei differenti tappetini di nanotubi in fase di studio: TiO₂-am (A), TiO₂-300 (B), TiO₂-450 (C) e TiO₂-600 (D). In particolare, sono mostrati profili di potenziale di scarica/carica a corrente costante in funzione della capacità specifica tra i cicli 1 e 170 a densità di corrente da 0,1 a 5 mA cm⁻² (grafici superiori nelle figure da A a D) e tra i cicli 170 e 300 a densità di corrente fissa a 0,1 mA cm⁻² (grafici in basso nelle figure da A a D).

Il confronto tra profili registrati a corrente costante di diversi campioni indica chiaramente che TiO₂-450 e TiO₂-600, trattati a temperature più alte, dimostrano un notevole aumento della capacità specifica in seguito a ciclazione prolungata a 0,1 mA cm⁻² (grafici in basso nella **Figura 6**). Questo riflette un maggior sfruttamento del materiale attivo in campioni altamente cristallini, mentre per materiali che presentano un maggior grado di amorficità ciò non si verifica.

2.4 Correlazione struttura/proprietà tramite approccio chemiometrico DOE

Lo studio dei parametri sperimentali alla base della preparazione (e relative caratteristiche) dei tappetini di NT di TiO₂ allineati verticalmente e le risultanti prestazioni in celle al sodio su scala da laboratorio, sono stati condotti adottando un approccio chemiometrico (Design of Experiments – DOE). Quest’analisi matematica multivariata, in grado di determinare simultaneamente il significato numerico di ogni variabile man mano che le altre vengono modificate, è un potente strumento per l’ottimizzazione di materiali funzionali.

Il primo passo dell’approccio chemiometrico consiste nel definire le variabili che si intendono studiare e i loro domini di esistenza. In questo lavoro, sono state scelte le seguenti variabili sperimentali coi rispettivi campi di valori: tempo di crescita dei nanotubi di TiO₂ attraverso il processo di ossidazione anodica (variabile x_1 codificata a 3 livelli, varia nell’intervallo tra 1 e 10 min) e la loro temperatura di ricottura (variabile x_2 codificata in 4 livelli, il cui campo di valori va da 25 °C, campioni non ricotti e quindi amorfi, e 600 °C, campioni con struttura cristallina).

Per eseguire questo design of experiments (DoE) multivariato (ovvero un metodo statistico utile a definire gli esperimenti più significativi prima di effettuarli) è stato utilizzato il software MODDE (versione 11.0.2.2309, Umetric) ampiamente impiegato nel campo della ricerca chimica [9,10].

Un dominio sperimentale come quello qui analizzato può essere studiato con un disegno sperimentale D-Optimal. Si tratta di un metodo di progettazione che consente di stimare i parametri con elevata precisione e un numero ridotto di esecuzioni sperimentali rispetto a un prospetto non ottimale; l’obiettivo è quello di massimizzare le informazioni nel numero prescelto di prove sperimentali. In altre parole, per un modello di analisi della regressione specificato, come:

$$y = X \cdot \beta + \varepsilon \quad \text{(Equazione 1)}$$

dove y è una matrice $N \times 1$ di dati osservati (ad esempio la capacità specifica di una batteria NIB), X è una matrice progettata $N \times p$ contenente il numero n di prove sperimentali con un numero di colonne esteso a un valore p a seconda dei termini del modello (ad esempio costanti, termini di interazione, termini al quadrato ecc...), β è un vettore $p \times 1$ di incognite determinate adattando il modello in base alle risposte osservate, ε è un array di $N \times 1$ di variabili residue dovute alle differenze tra i dati sperimentali osservati ed i valori previsti della risposta y . Il design D-Optimal massimizza il determinante della matrice $X'X$, che è un’informazione complessiva sulla misura della variabile X [10].

Questa progettazione è realizzata a partire dalla selezione di N numero di prove da un gruppo prescelto che rappresenta l’insieme discreto di tutte le potenziali “buone” verifiche presenti nel dominio sperimentale scelto dall’operatore. In seguito, in base ai criteri statistici selezionati ed un numero dato di analisi empiriche viene definito il miglior processo di progettazione. Per questo studio come criterio statistico è stata scelta l’efficienza G (G_{eff}) definita dalla seguente equazione:

$$G_{eff} = \frac{100 \cdot p}{n \cdot d} \quad \text{(Equazione 2)}$$

dove p è il numero di termini del modello, n il numero di prove nel progetto, e d il massimo relativo previsto della varianza nel gruppo prefissato. Maggiore sarà il valore di G_{eff} più grande è la possibilità di ottenere il massimo quantitativo di informazioni dalle esperienze effettuate. In questo caso, l’efficienza G più elevata è stata ottenuta per un design D-Optimal con 14 esperimenti, che verranno spiegati in maggior dettaglio in seguito.

E’ possibile trovare una discussione approfondita delle basi statistiche e matematiche dietro il DoE scelto nell’articolo [5]. La **Tabella 1** mostra le matrici sperimentali generate dal software. Come dato sperimentale y è stata scelta la capacità specifica di una cella al sodio su scala da laboratorio all’85° ciclo galvanostatico (ovvero l’elettrodo viene mantenuto a corrente costante nella soluzione elettrolita), avendo così una chiara idea sulle performance di ogni dispositivo realizzato con gli elettrodi in nanotubi di TiO₂ preparati secondo il protocollo precedentemente descritto. Al fine di valutare la riproducibilità empirica seguendo i criteri base delle tecniche DoE, sono state realizzate tre repliche (N7, N13, N14 in **Tabella 1**) del punto centrale, il punto centrale è quello al quale entrambi i fattori sperimentali vengono fissati al loro valore intermedio. È infatti importante, per un approccio DoE, che l’errore sperimentale e l’errore di interpolazione del modello chemiometrico siano dello stesso ordine di grandezza.

Con questo metodo statistico-matematico, le variabili operazionali (come il tempo di crescita dei nanotubi in TiO₂ ottenuti mediante anodizzazione e la temperatura di ricottura) possono essere modificate nello stesso istante per comprendere l'influenza relativa di ciascuna variabile e la relazione tra di esse, dando informazioni su sinergie e antagonismi. Questo approccio è volto a sfidare l'attuale forte squilibrio tra capacità tecnica in grado di generare un grande quantitativo di dati sperimentali eccellenti e la capacità umana di interpretarli correttamente.

Per studiare il dominio sperimentale dell'approccio chemiometrico proposto sono state assemblate 14 celle al sodio. Il comportamento complessivo durante cicli galvanostatici a varie densità di corrente (da 0,1 a 5 mA cm⁻²), della serie di tappetini di NT in TiO₂ presa in esame è mostrato in **Figura 5**, dove sono inoltre ben evidenziati l'influenza del tempo di crescita sulle prestazioni generali del materiale e il particolare comportamento dei nanotubi in TiO₂ amorfi, chiaramente opposto a quello dei campioni cristallini. In **Figura 5** vengono riportate le curve con solo i valori di capacità specifica di scarica per semplificare e rendere più comprensibile l'immagine.

Tabella 1. Matrice delle variabili sperimentali (x_1 è il tempo di crescita dei NT TiO₂ attraverso anodizzazione, x_2 è la temperatura di ricottura) e le relative risposte previste e sperimentali per ottimizzare la capacità specifica dei campioni.

Celle	x_1 (min)	x_2 (°C)	Capacità specifica misurata ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Capacità specifica prevista ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
N1	1	25	11,6	12,3
N2	1	300	6,6	7,9
N3	1	450	1,8	2,1
N4	1	600	1,1	0,3
N5	5	25	57,7	56,4
N6	5	300	36,1	38,9
N7	5	450	11,5	10,8
N8	5	600	0,4	0,8
N9	10	25	89,4	90,9
N10	10	300	67,9	67,0
N11	10	450	57,0	58,0
N12	10	600	25,0	27,2
N13	5	450	11,2	10,8
N14	5	450	12,0	10,8

La matrice chemiometrica mostrata in **Tabella 1** è stata compilata con i dati sperimentali corrispondenti a dei valori di capacità specifica delle celle al sodio precedentemente assemblate al loro 85° ciclo. Come parametri di interpolazione per la regressione lineare multipla (MLR) sono stati ottenuti $R^2 = 0,95$ e $Q^2 = 0,79$; R^2 rappresenta la frazione della variazione della risposta del modello mentre Q^2 rappresenta la variazione della frazione della risposta che può essere prevista dal modello. In sostanza, essi forniscono il riepilogo dell'adattamento del modello: R^2 e Q^2 sono rispettivamente misure sovrastimate e sottostimate della bontà di adattamento del modello. Entrambi i loro valori sono vicini a 1 (in particolare R^2), il che significa che il modello di regressione dà un'eccellente descrizione della relazione tra le variabili indipendenti e la risposta del sistema; questo diventa evidente quando si considerano i valori delle capacità specifiche previste, che sono raccolti nell'ultima colonna della **Tabella 1**.

L'insieme di prove sperimentali ha permesso di ottenere una capacità specifica massima di 90,9 $\mu\text{A cm}^{-2}$ per le celle realizzate con il campione amorfo TiO₂-am, ottenuto con un tempo di crescita pari a 10 min e non ricotto. L'influenza di ciascuna variabile sulla risposta è mostrata nel grafico in **Figura 7A**, con un'affidabilità del 95%; questo diagramma dei coefficienti è utile per sviluppare l'equazione del modello, una relazione empirica tra la risposta e le variabili sperimentali espresse in forma polinomiale:

$$y = 31,20(\pm 3,44) + 28,60(\pm 3,12)x_1 - 23,10(\pm 2,45)x_2 + 5,80(\pm 0,47)x_1^2 - 3,40(\pm 0,03)x_2^2 - 11,80(\pm 0,97)x_1x_2 \quad \text{(Equazione 3)}$$

dove y è la capacità specifica delle varie celle. I coefficienti rappresentano l'importanza di ciascun fattore nell'equazione. I coefficienti di x_1 e x_2 sono positivi, mentre quelli dei rispettivi quadrati sono uno positivo e uno negativo. Questo significa che leggeri aumenti dei valori x_1 e x_2 portano a un aumento della capacità specifica, tuttavia elevati valori di questi fattori avranno come conseguenza l'effetto opposto sulle prestazioni della cella. Infine, il termine di interazione tra x_1 e x_2 è negativo, il che indica la mancanza di sinergia tra queste due variabili considerate.

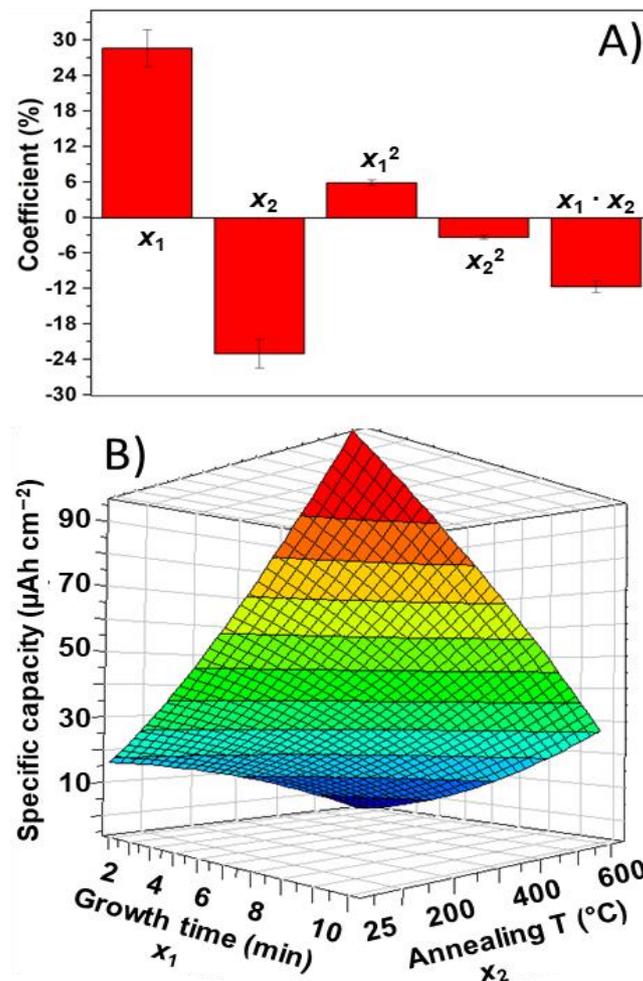


Figura 7. A) Diagramma dei coefficienti per il D-optimal DoE; B) Superficie di risposta in cui sono visibili gli effetti dei due parametri sperimentali sulla capacità all'85° ciclo di celle al sodio su scala da laboratorio assemblate con diversi tappetini di NT di TiO₂.

In **Figura 7B** è rappresentata la curva di risposta della matrice quadratica ottenuta in seguito a 14 esperimenti, la zona della superficie dove la capacità specifica è massima si può osservare per $x_1 = 10$ min e $x_2 = 25$ °C.

Per dimostrare la validità di questo modello sperimentale, sono state valutate le seguenti due differenti ipotesi:

- H₀: le variabili sono indipendenti tra di loro.
- H₁: esiste una relazione di dipendenza tra le variabili.

Tramite il test t di Student, per il quale sono state utilizzate le differenze quadratiche tra i valori raccolti e le loro medie, sono state ottenute una probabilità del 5% per H_0 e una probabilità del 95% per H_1 : è stata confermata così la presenza di una relazione tra le variabili. Sebbene un numero di 85 cicli fosse già sufficiente per avere informazioni sugli elettrodi più promettenti, ad esempio quelli con tempo di crescita di 10 min, le celle sono state testate per un numero di cicli superiore. Sorprendentemente, la ripresa della ciclazione a regime di corrente iniziale, ovvero con densità di corrente pari a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, ha evidenziato l'inversione del comportamento degli elettrodi amorfi e di anatasio.

Nello specifico, come si può vedere in **Figura 8A**, i campioni ricotti a temperatura superiore a 450 °C hanno dato prova di possedere una stabilità molto maggiore durante la ciclazione a lungo termine rispetto ai campioni amorfi e rispetto ai TiO_2 -300 ricotti a basse temperature che hanno mostrato un rapido calo della capacità specifica. Questo è chiaramente visibile anche dal grafico in **Figura 8B** che è stato ottenuto interpolando il DoE al 250° ciclo. Le migliori prestazioni sono state registrate per i campioni di anatasio (cioè ricotti a 450 °C , indicati con TiO_2 -450), e preparati con un tempo di crescita pari a 10 min.

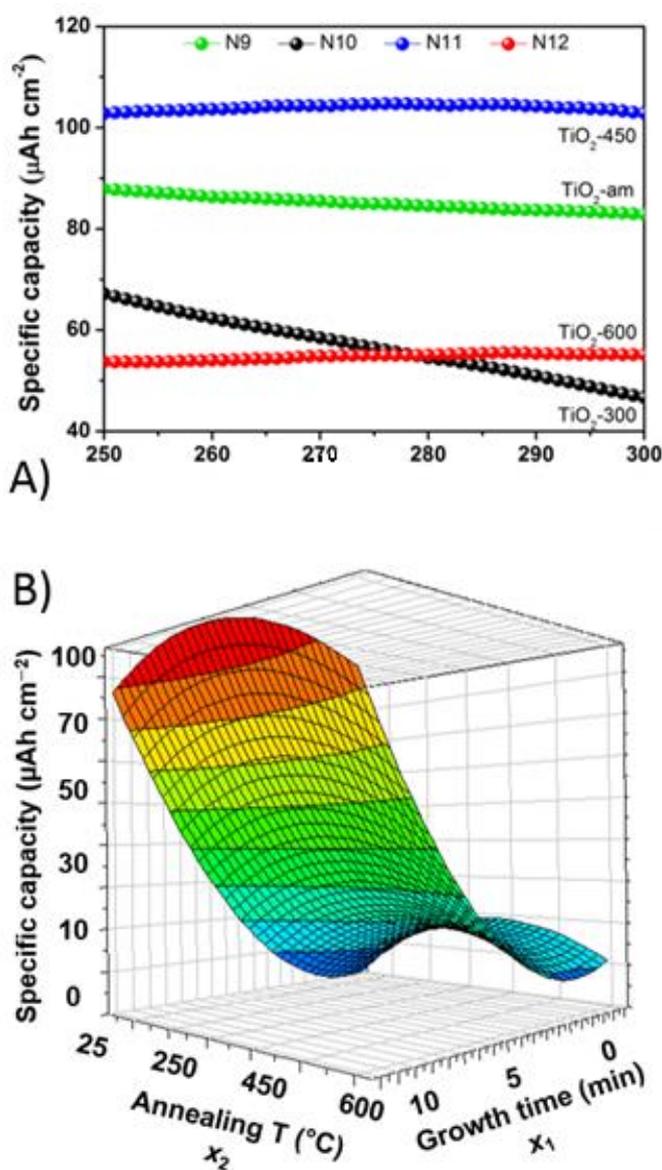


Figura 8. A) Valori di capacità specifica misurati a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ per celle a ioni sodio assemblate con tappetini di NT TiO_2 come elettrodi (tempo di crescita 10 min) tra il 250° e il 300° ciclo; B) Curva di superficie raffigurante l'effetto della temperatura di ricottura e il tempo di crescita sulla capacità specifica al 250° ciclo in celle al sodio su scala da laboratorio.

Riassumendo, l'approccio chemiometrico ha permesso di fare le seguenti osservazioni sul sistema studiato. È stata evidenziata una diretta correlazione tra tempo di crescita e capacità specifica ottenuta dalle celle: valori più elevati di capacità specifica sono stati ottenuti con nanotubi di titania più lunghi, i quali hanno dimostrato una buona stabilità strutturali quando sottoposti a ciclagioni a lungo termine. Ciò è indice dell'alta qualità e l'eccellente robustezza meccanica dei nanotubi in TiO_2 realizzati tramite anodizzazione. Questo potrebbe sembrare un risultato prevedibile, ma non è banale: molto spesso, le nanostrutture 2D più lunghe mancano infatti di un'adeguata stabilità strutturale che causa un rapido calo delle prestazioni quando sottoposte a funzionamento prolungato per centinaia di cicli [11,12]. Il TiO_2 -am ha mostrato un miglioramento delle prestazioni nel corso dei cicli iniziali a bassa corrente, seguito poi da un decremento costante della capacità a tutte le densità di corrente di prova, riscontrabile anche in [6]. Questo è indipendente dal tempo di crescita, in quanto sia i nanotubi corti che quelli lunghi hanno dimostrato il medesimo comportamento. I campioni TiO_2 -300 hanno avuto lo stesso comportamento durante i cicli. Campioni ad alto grado di cristallinità (TiO_2 -450 e TiO_2 -600) hanno esibito un rapido incremento di capacità specifica a basse densità di corrente nel corso dei cicli iniziali; il guadagno di capacità specifica è rimasto costante anche per densità di corrente più elevate. Vale la pena notare che la capacità specifica dei campioni cristallini è aumentata in maniera continua e regolare quando la corrente è stata ridotta a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, comportamento completamente differente rispetto a quello dei campioni amorfi. Questo rappresenta una chiara conferma della superiorità delle performance dei NT di TiO_2 cristallini in fase anatasio in termini di resistenza e stabilità a seguito di un elevato numero di cicli di carica/scarica se comparati alle controparti amorfe. La presenza di rutilo nell'elettrodo, ottenuto in seguito a ricottura a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, non ha influenzato il comportamento elettrochimico complessivo, anche se è chiaramente svantaggioso in termini di capacità specifica prodotta.

2.5 Correlazione struttura/proprietà tramite approccio computazionale

Dalle sezioni precedenti, è emersa una chiara distinzione tra le prestazioni di anatasio, rutilo e TiO_2 amorfo. La fase anatasio ha dimostrato prestazioni decisamente superiori rispetto alle altre durante ciclagioni prolungate reversibili in celle al sodio su scala da laboratorio, come anche precedentemente dimostrato nell'articolo [6]. Anche qui si trova conferma di quanto appena detto, in quanto la forma polimorfica di anatasio monofase, ottenuto in seguito a ricottura a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, esibisce il più elevato valore di capacità specifica dopo 300 cicli di scarica/carica. Inoltre, anche il tempo di crescita influenza la risposta elettrochimica del materiale; in particolare, senza tener conto della temperatura di ricottura, con tempi di crescita maggiori si ottengono risultati migliori. Nel presente lavoro di ricerca è stato anche dimostrato che la presenza di altre fasi di TiO_2 diverse dall'anatasio influisce negativamente sulle prestazioni elettrochimiche dei materiali. Infatti, il campione TiO_2 -600, che possiede una struttura mista di anatasio e rutilo che tende a formarsi in seguito a ricottura a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (vedi grafici XRD in **Figura 3**), mostra una capacità specifica decisamente inferiore a tutti i regimi di corrente di test rispetto ai campioni di sola fase anatasio (TiO_2 -450); ciò potrebbe essere causato da una limitata capacità di inserzione/deinserzione reversibile degli ioni di sodio nella fase rutilo.

Per confermare quest'affermazione, sono stati eseguiti calcoli DFT sull'inserzione di ioni Na^+ nel rutilo puro, seguendo lo stesso procedimento usato per l'anatasio descritto nell'articolo [6]. I calcoli sono stati eseguiti utilizzando la teoria del funzionale della densità (DFT) [13,14] per spin polarizzati, in particolare le equazioni di Kohn-Sham nell'approssimazione del gradiente generalizzato (GGA) applicando il funzionale della densità per l'energia di scambio/correlazione sviluppato da Perdew, Burk ed Ernzerhof (PBE) [15], come implementato nel codice VASP (Vienna Ab initio Simulation Package, che è un programma per realizzare modelli di materiali su scala atomica) [16-18]. I nuclei e gli elettroni di core sono stati descritti attraverso i potenziali ottenuti con la tecnica di proiezione di onde aumentate (PAW) [19,20]. Le corrispondenti pseudo-funzioni d'onda sono state trasposte in una base d'onda piana con energia cinetica pari a 600 eV e campionamento del k-point basato su griglie Γ -centrate $3 \times 3 \times 3$ per le supercelle $2 \times 2 \times 4$ in TiO_2 da 96 atomi. Questi parametri numerici sono stati ricavati perché necessari per raggiungere la convergenza delle energie

totali entro i 5 meV per unità di formula, inoltre sono state eseguite ottimizzazioni strutturali fissando la soglia di convergenza a $10 \text{ meV } \text{Å}^{-1}$ per le forze di Hellmann-Feynman sui singoli atomi. I parametri strutturali in assenza di sforzo sono in accordo con i valori sperimentali, come elencato in **Tabella 2**.

Tabella 2. Parametri strutturali DFT-PBE energia minima per TiO_2 fase rutilo puro (gruppo spaziale 136: $P4_2/mnm$), vettori del reticolo ($a=b$, c) in Å e u coordinata della posizione 4f Wyckoff dell'ossigeno.

	Valori ottenuti	Valori sperimentali
$a=b$ (Å)	4,6364	4,5936
c (Å)	2,9862	2,9862
u_o	0,3047	0,3048

La struttura del rutilo presenta una cavità che forma un canale nella direzione [001]: in questa cavità è possibile alloggiare un catione Na^+ , come raffigurato in **Figura 9**. L'energia di inserzione è stata ricavata tramite la seguente equazione:

$$E_{ins} = E(\text{Na}:\text{TiO}_2) - E(\text{TiO}_2) - E(\text{Na}_m) \quad \text{(Equazione 4)}$$

dove $E(\text{Na}:\text{TiO}_2)$ è l'energia totale del sistema con il catione Na^+ in seguito all'inserzione, $E(\text{TiO}_2)$ e $E(\text{Na}_m)$ sono rispettivamente le energie di riferimento per il diossido di titanio e il sodio metallico. Il valore di E_{ins} calcolato per la prima inserzione di sodio nel rutilo è di 0,988 eV. Questo valore positivo significa che la reazione di inserzione non è energeticamente favorevole, la ragione di ciò risiede nel fatto che la cavità del Ti_6O_6 che ospita lo ione viene distorta: le distanze ossigeno-ossigeno (vedi $d1$ e $d2$ in **Figura 9C**) vengono perturbate dallo ione Na^+ e, in particolare, la distanza $d1$ è aumentata del 20% circa per fare spazio al catione.

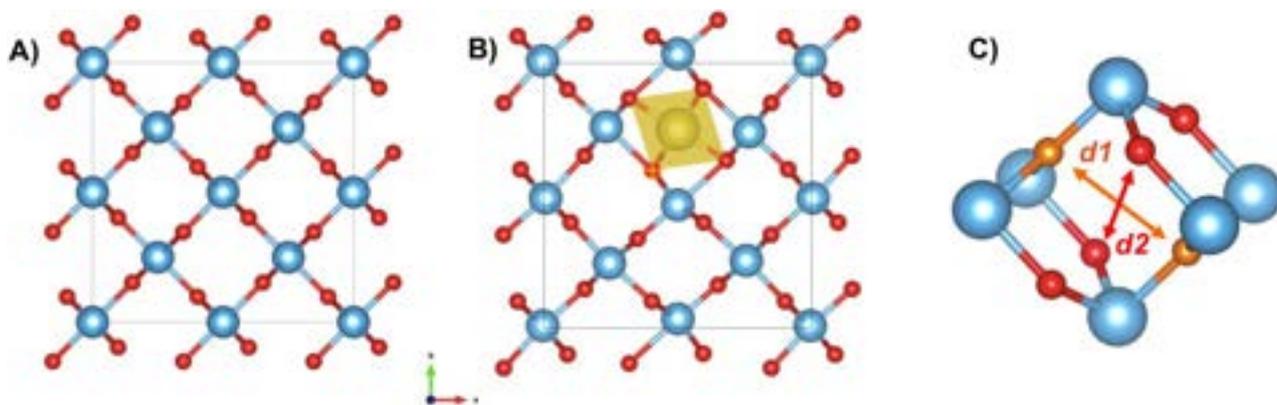


Figura 9. A) Modello strutturale in assenza di sforzi di una supercella $2 \times 2 \times 4$ di 96 atomi di rutilo, visto lungo la direzione [001], Ti in azzurro, O in rosso. B) Struttura a minima energia per l'inserzione del catione Na^+ (in giallo) dentro il rutilo. C) Particolare su di una "gabbia" ospite Ti_6O_6 per ioni Na^+ dove è mostrata la coordinazione dei 6 atomi di ossigeno. La misura di questa gabbia è determinata dai due atomi di ossigeno più vicini ($d1$ in arancione), mentre altre due coppie equivalenti di O-O ($d2$ in rosso) si trovano a distanza maggiore: $d1$ va da $3,36 \text{ Å}$ nel rutilo puro a $4,01 \text{ Å}$ in presenza di sodio ($\text{Na}_{0,03}\text{TiO}_2$), $d2$ va da $4,49 \text{ Å}$ a $4,41 \text{ Å}$.

Mentre l'energia di inserzione risulta sfavorevole nel rutilo, per la fase anatasio il valore di E_{ins} calcolato è di $-0,14 \text{ eV}$ [6]. Inoltre, è stata calcolata l'energia di inserzione per un secondo catione Na^+ in varie posizioni

relative rispetto al primo catione, le diverse configurazioni sono raccolte in **Figura 10**. I valori di E_{ins} calcolati per le differenti configurazioni sono A) 1,379 eV, B) 1,725 eV, C) 0,855 eV e D) 3,074 eV; questi alti valori di energia corrispondono a un'inserzione molto sfavorevole, dunque l'inserzione di un secondo catione Na^+ risulta sempre sfavorita. In base ai valori calcolati di E_{ins} le configurazioni C e D risultano essere rispettivamente le configurazioni meno e più sfavorevole, nello specifico nella configurazione D c'è un forte spostamento di un atomo di Ti di un gruppo TiO_6 tra due siti interstiziali. Questi valori calcolati per il rutilo sono molto maggiori di quelli calcolati per le controparti in anatasio, dove i valori di E_{ins} per il secondo ione Na^+ variano tra $\sim 0,5$ e $0,7$ eV.

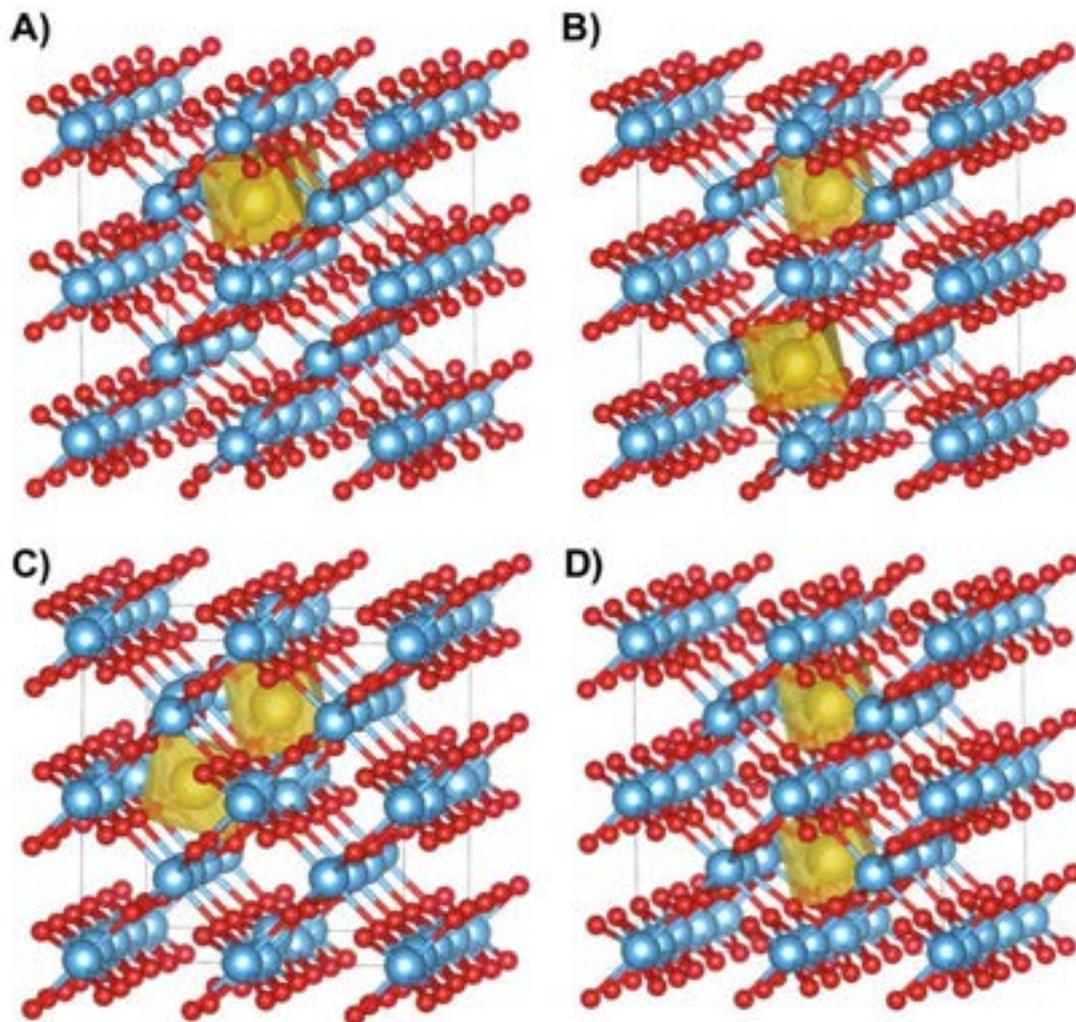


Figura 10. Modelli strutturali per un secondo catione Na^+ collocato in differenti configurazioni: A) adiacente lungo lo stesso canale in direzione $[001]$; B) nella posizione più lontana all'interno della supercella di 96 atomi; C) nel sito adiacente in un canale parallelo in direzione $[001]$; D) in un canale $[001]$ parallelo collegato da un gruppo TiO_6 : il Ti centrale di tale gruppo va fortemente fuori posizione dopo il rilassamento strutturale. Ti in azzurro, O in rosso, Na^+ in giallo.

Tutti questi risultati teorici supportano un peggioramento della capacità di inserzione di Na nel TiO_2 per nanostrutture che vanno dall'anatasio al rutilo, in accordo con i risultati degli esperimenti [21].

3 Conclusioni

Nel corso di questa attività di ricerca, sono stati sintetizzati dei tappetini di nanotubi di TiO_2 da impiegare come materiale anodico in batterie al sodio, ovvero la tecnologia di stoccaggio elettrochimico dell'energia su larga scala maggiormente studiata in questi anni in letteratura. Avendo come obiettivo quello di andare a stoccare l'elettricità prodotta dagli impianti rinnovabili, queste batterie devono essere fabbricabili a basso costo e con materiali in grado di garantire stabilità nel tempo e abbondanza dei loro precursori.

Il diossido di titanio si sta affermando come scelta ottimale per l'anodo delle batterie al sodio, e gli aspetti elettrochimici, unitamente all'abbondanza di questo materiale sul pianeta, sono decisamente interessanti e promettenti per uno sviluppo su larga scala.

In particolare, il lavoro di ricerca si è focalizzato sull'identificazione delle migliori forme cristalline e amorfe del TiO_2 , sia dal punto di vista sperimentale che teorico. Dall'analisi della letteratura, risulta che la migliore nanostruttura basata sui nanotubi di TiO_2 come anodi per batterie al sodio possa infatti essere individuata attraverso un approccio combinato fisico-chimico, elettrochimico, computazionale e chemiometrico.

La progettazione sperimentale ha reso possibile il riconoscimento degli elettrodi in anatasio, ottenuti tramite ossidazione anodica con tempi di crescita maggiori, come miglior scelta per questo scopo, decisione inoltre giustificata e confermata tramite studi di modellizzazione e calcoli DFT. La struttura cristallina dell'anatasio è la più stabile durante la ciclazione, in quanto non è perturbata dall'inserzione di nuovi ioni Na^+ e il canale diretto lungo la direzione [001] garantisce un percorso favorevole per la diffusione degli ioni Na^+ . Al contrario, l'inserzione di ioni sodio nella struttura del rutilo è energeticamente sfavorevole, a causa della distorsione delle cavità Ti_6O_6 che ospitano gli ioni di sodio. I risultati ottenuti possono sicuramente rappresentare un punto di riferimento per gli studi futuri nell'ambito dei materiali anodici nanostrutturati per batterie agli ioni di sodio, attualmente uno dei sistemi più studiati nel settore dei sistemi di accumulo di energia da fonti rinnovabili.

4 Riferimenti bibliografici

1. J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, "Sodium-ion batteries: present and future", *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017), 3485-3856.
2. Q. Wang, C. Zhao, Y. Lu, Y. Li, Y. Zheng, Y. Qi, X. Rong, L. Jiang, X. Qi, Y. Shao, D. Pan, B. Li, Y.-S. Hu, L. Chen, "Advanced nanostructured anode materials for sodium-ion batteries", *Small* 13 (2017), 1701835.
3. H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen, "Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large scale electric energy storage", *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013), 2338-2360.
4. L.M. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, L.G. Chagas, S. Passerini, "Anatase TiO_2 nanoparticles for high power sodium-ion anodes", *J. Power Sources* 251 (2014), 379-385.
5. P.F. de Aguiar, B. Bourguignon, M.S. Khots, D.L. Massart, R. Phan-Thau-Luu, "D-optimal designs", *Chemiometric and intelligent Laboratory System* 30 (1995), 199-210.
6. F. Bella, A.B. Muñoz-Garcia, G. Meligrana, A. Lamberti, M. Destro, M. Pavone, C. Gerbaldi, "Unveiling the controversial mechanism of reversible Na storage in TiO_2 nanotube arrays: Amorphous versus anatase TiO_2 ", *Nano Research* 10 (2017), 2891-2903.
7. D. Yan, C.Y. Yu, Y. Bai, W.F. Zhang, T.Q. Chen, B.W. Hu, Z. Sun, L.K. Pan, "Sn-doped TiO_2 nanotubes as superior anode materials for sodium ion batteries", *Chem. Commun.* 51 (2015), 8261-8264.
8. A. Lamberti, N. Garino, A. Sacco, S. Bianco, A. Chiodoni, C. Gerbaldi, "As-grown vertically aligned amorphous TiO_2 nanotube arrays as high-rate Li-based micro-battery anodes with improved long-term performance", *Electrochim. Acta* 151 (2015), 222-229.

9. B. Miccoli, V. Cauda, A. Bonanno, A. Sanginario, K. Bejtka, F. Bella, M. Fontana, D. Demarchi, "One-dimensional ZnO/Gold junction for simultaneous and versatile multisensing measurements", *Scientific Reports* 6 (2016), 29763.
10. MODDE 9 User Guide, www.umetrics.com
11. P. Sennu, H.S. Kim, J.Y. An, V. Aravindan, Y.-S. Lee, "Synthesis of 2D/2D Structured Mesoporous Co₃O₄ Nanosheet/N-Doped Reduced Graphene Oxide Composites as a Highly Stable Negative Electrode for Lithium Battery Applications", *Chemistry - An Asian Journal* 10 (2015), 1776-1783.
12. L. Fédèle, F. Sauvage, S. Gottis, C. Davoisne, E. Salager, J.-N. Chotard, M. Becuwe, "2D-Layered Lithium Carboxylate Based on Biphenyl Core as Negative Electrode for Organic Lithium-Ion Batteries", *Chem. Mater.* 29 (2017), 546-554.
13. P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871.
14. W. Kohn, L.J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138.
15. J.P. Pedrew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev.* 77 (1966), 3865-3868.
16. G. Kresse, J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals", *Phys. Rev.* 48 (1993), 13115-13118.
17. G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculation using plane-wave basis set", *Phys. Rev. B* 54 (1996), 11169-11186.
18. G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), 15-50.
19. P.E. Blöchl, "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B* 50 (1994), 17953-17979.
20. G. Kresse, D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B* 59 (1999), 1758-1775.
21. F. Bella, A.B. Muñoz-García, F. Colò, G. Meligrana, A. Lamberti, M. Destro, M. Pavone, C. Gerbaldi, "Combined Structural, Chemometric, and Electrochemical Investigation of Vertically Aligned TiO₂ Nanotubes for Na-ion Batteries" *ACS Omega* 3 (2018), 8440-8450.

5 Abbreviazioni ed acronimi

CV = voltammetria ciclica

DOE = Design of Experiments

DFT = teoria del funzionale della densità

EDX = dispersione di energia a raggi X

ESS = efficiente sistema di stoccaggio dell'energia

EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica

FEC = fluoroetilene carbonato.

FESEM = microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standard

LIB = batterie agli ioni di litio

MLR = regressione lineare multipla

NASICON = Na superionic conductor

NIB = batterie agli ioni di sodio

NTs = nanotubi

PC = carbonato di propilene

SEI = Solid Electrolyte Interface layer

XRD = diffrazione a raggi X