Sintesi della specie $NaTi_2(PO_4)_3$ (NTP) e test di ibridizzazione con diverse tecniche e fonti carboniose

Mariano Radaelli, Mehdi Soleimanzade

2022

Progetto Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale

Accordo di programma 2022-2024 con il Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale.

Progetto Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico
Work Package WP1 - Accumulo elettrochimico: materiali avanzati
Linea di Attività LA1.34 – IBRIDO – Sintesi della specie $NaTi_2(PO_4)_3$ (NTP) e test di ibridizzazione con diverse tecniche e fonti carboniose

Codice identificativo RT-1.02-1.34-1

Titolo: Sintesi della specie $NaTi_2(PO_4)_3$ (NTP) e test di ibridizzazione con diverse tecniche e fonti carboniose
Autori: Mariano Radaelli, Mehdi Soleimanzade
Verificatori: Maurizio Notaro
Approvatori: Luigi Mazzocchi, Omar Perego

Tipologia di documento: RAPPORTO

Data di emissione: 31/12/2022

Note: prima emissione

© Copyright 2022 by Ricerca sul Sistema Energetico-RSE S.p.A.
Contributo/i liberamente utilizzabile/i a condizione che venga chiaramente e visibilmente citata la società titolare.

Per la tutela dell'ambiente, prima di stampare questo documento pensa bene se è veramente necessario.

INDICE

INDICE 3

SOMMARIO 4

1 - INTRODUZIONE 5

2 - SINTESI E IBRIDIZZAZIONE DEL MATERIALE ELETTRODICO $NATI_2(PO_4)_3$ (NTP) 8

2.1 Sintesi della specie pura NTP ($NaTi_2(PO_4)_3$) 8

2.2 Stato dell'arte del processo di ibridizzazione: ricoprimento di NTP con carbonio 9

3 - ATTIVITÀ SPERIMENTALE 14

3.1 Sintesi NTP puro 14

3.2 Processi di ibridizzazione dell'NTP 16

3.2.1 Ibridizzazione NTP con glucosio 16

3.2.2 Ibridizzazione NTP con acido citrico 18

3.2.3 Ibridizzazione NTP con polianilina 19

3.3 Sintesi di nanocompositi NTP@C 20

3.3.1 Sintesi nanocompositi NTP@C con tessuti a base grafitica 20

3.3.2 Sintesi allo stato solido di nanocompositi NTP@C con CNF (carbon nano fiber) e CC (conductive carbon) 21

4 - CONDIZIONI SPERIMENTALI ADOTTATE 22

4.1 Test di ibridizzazione con Glucosio 22

4.2 Test di ibridizzazione con Acido citrico 24

4.3 Test di ibridizzazione con Polianilina 25

4.4 Test di deposizione dell'NTP su Tessuti carboniosi 26

4.5 Test di ibridizzazione con carbonio da fonte inorganica 29

5 - RISULTATI E DISCUSSIONE 30

5.1 Caratterizzazione dei materiali sintetizzati 30

5.2 Risultati test di ibridizzazione con Glucosio 34

5.3 Risultati dei test di ibridizzazione con Acido citrico 39

5.4 Risultati dei test di ibridizzazione con Polianilina 52

5.5 Risultati dei test di ibridizzazione con Tessuto 55

5.6 Risultati dei test di ibridizzazione con composti di natura inorganica 62

6 - CONCLUSIONI 65

7 - BIBLIOGRAFIA 67

8 - ACRONIMI 69

SOMMARIO

La sperimentazione condotta è stata indirizzata all'ottimizzazione del processo di ibridizzazione del materiale elettrodico anodico $NaTi_2(PO_4)_3$ (denominato NTP) la cui sintesi è stata sviluppata presso i laboratori di RSE. Il processo di ibridizzazione è di fondamentale importanza per permettere l'accoppiamento di questo materiale elettrodico con il materiale catodico $Na_{0.44}MnO_2$ (denominato NMO) sviluppato nelle precedenti annualità. Nel processo di ibridizzazione il materiale anodico, sintetizzato attraverso la tecnica solvo termale, è stato miscelato con diverse tipologie di materiali carboniosi per essere in grado di operare in ambiente acquoso con una capacità confrontabile con quella mostrata dal materiale catodico ibridizzato.

Il processo di ibridizzazione del materiale anodico $NaTi_2(PO_4)_3$ (NTP) sintetizzato per via idrotermale è stato ottenuto utilizzando diverse fonti carboniose: Carbone Attivo (AC), Carbone Conduttivo (CC), nano Fibre di Carbonio (CNF) e carbone (C) derivante da decomposizione di materiale organico, quali glucosio e acido citrico. I test di ibridizzazione sono stati condotti utilizzando diverse tecnologie di miscelazione dei precursori. L'ibridizzazione dei materiali elettrodici, come la specie NTP, richiede materiali che presentano un'elevata conducibilità elettronica, quali i materiali carboniosi, al fine di poter essere impiegati nei sistemi di accumulo elettrochimico. Questa tipologia di materiale elettrodico, infatti, presenta una componente di conducibilità associata ad processo di mobilità ionica all'intero del reticolo cristallino, ma di contro evidenzia valori di conducibilità elettronica estremamente bassi, dell'ordine dei 10^{-6} S/cm, che rendono particolarmente lente tutte le reazioni di ossidoriduzione associate al processo di intercalazione degli ioni sodio, portando ad un'inevitabile riduzione della capacità (espressa in mAh/g), tale da rendere il materiale inutilizzabile.

Tutti i materiali ibridi sono stati sottoposti ad una fase di caratterizzazione strutturale con l'ausilio della tecnica di diffrazione dei raggi X (XRD) che consente la determinazione qualitativa e semi quantitativa delle diverse specie cristalline formatesi durante il processo di sintesi. La misura della conducibilità elettronica dei materiali sintetizzati è stata eseguita per verificare se il materiale ibridizzato presenta valori confrontabili con le miscele solide realizzate per la preparazione delle stese: miscelazione tra materiale attivo e legante politetrafluoretilene (PTFE) per la realizzazione dell'elettrodo. La specie carboniosa non sempre risulta facilmente rilevabile dall'analisi dei picchi di diffrazione determinati tramite l'impiego della diffrattometria a raggi X. Pertanto, la misura del tenore di "C", presente a seguito del procedimento di ibridizzazione, è stata eseguita con la tecnica TGA (Termal Gravimetric Analisys) che ne ha consentito la corretta determinazione attraverso la valutazione della perdita di peso del materiale conseguente alla decomposizione termica della componente grafitica (C) quando sottoposta a processo di calcinazione ad alta temperatura. Le analisi quantitative eseguite tramite diffrazione ai raggi X sono state corrette in funzione del tenore di "C" determinato tramite TGA. A seguito di una caratterizzazione chimico-fisica e strutturale, i materiali ritenuti più interessanti sono stati impiegati per la realizzazione di elettrodi e sottoposti ad una caratterizzazione elettrochimica con l'ausilio delle tecniche di voltammetria ciclica (CV) e di misure di carica e scarica con diversi valori di corrente applicata (GCPL).

La sperimentazione ha evidenziato che i migliori risultati sono stati ottenuti impiegando come fonte di carbonio l'acido citrico con un tenore finale di carbonio di circa il 16% in peso. La sperimentazione ha anche evidenziato che il carbonio prodotto nel corso del procedimento di ibridizzazione non è sufficiente a supportare il flusso di corrente applicata al materiale elettrodico quando si opera con velocità di correnti superiori a 2C. Si è quindi resa necessaria l'additivazione di un tenore di carbonio aggiuntivo durante la fase di realizzazione degli elettrodi. I risultati migliori sono stati ottenuti operando con un tenore complessivo di carbonio dell'ordine di circa 25% in peso, di cui il 10% derivante da carbone attivo (AC) e/o da nano fibre di carbonio (CNF) additivati in fase di realizzazione della stessa del materiale elettrodico.

Keywords: Batterie agli ioni sodio, sodium ion batteries, elettrolita acquoso, materiale elettrodico ibrido

1 - INTRODUZIONE

I sistemi di accumulo stanno assumendo una grande rilevanza con l'introduzione massiva nella produzione di energia elettrica dei sistemi a fonti rinnovabili non programmabili (ad es. solare ed eolico), i cui principali limiti risiedono nella dipendenza da fattori ambientali e atmosferici, tale da renderli capaci di fornire energia solo in modo intermittente e poco prevedibile. Risulta evidente che una più ampia diffusione delle fonti rinnovabili richiede la possibilità di implementare numerosi impianti di stoccaggio per l'energia, in modo da garantire una fornitura continua. Ovviamente, per essere competitivi sul mercato, tali impianti dovranno essere affidabili, efficienti e poco costosi.
Le tecnologie di accumulo possono essere classificate o in funzione del principio secondo cui operano o in funzione dell'applicazione. La **Figura 1.1**: Caratteristiche dei diversi sistemi di acculo in funzione delle condizioni di esercizio stazionario mostra le caratteristiche necessarie per svolgere un determinato compito, definendo i requisiti richiesti al sistema di accumulo, in termini di autonomia e potenza, che devono essere considerati nella scelta della tipologia di accumulo in funzione della specifica applicazione a cui sono destinati (in **Figura 1.1**: Caratteristiche dei diversi sistemi di acculo in funzione delle condizioni di esercizio stazionario sono riportate solo applicazioni stazionarie).

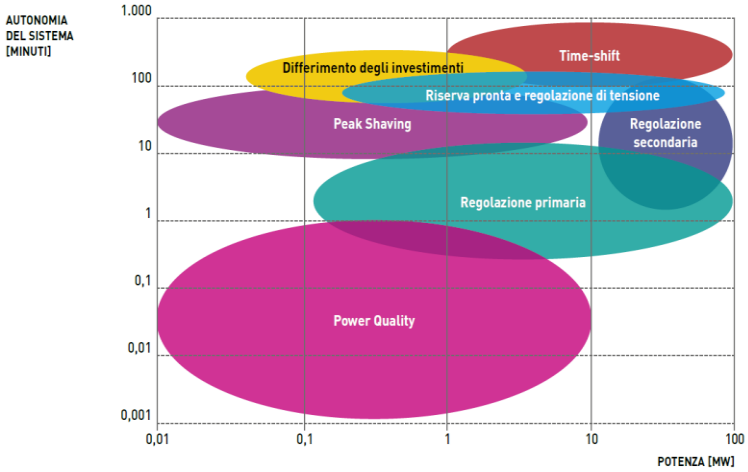


Figura 1.1: Caratteristiche dei diversi sistemi di acculo in funzione delle condizioni di esercizio stazionario [1].

Anche i sistemi di accumulo presentano una variabilità nelle loro prestazioni. I sistemi elettrochimici hanno, generalmente, buone prestazioni, in termini sia di autonomia sia di tempo di risposta, e offrono prestazioni intermedie in termini di rapporto tra potenza ed energia immagazzinabili (potenza specifica ed energia specifica).
La possibilità di andare verso un futuro sostenibile passa anche per l'elettrificazione dei trasporti; le batterie per applicazioni veicolari richiedono caratteristiche particolari (elevata potenza ed energia specifica) e quelle attualmente disponibili sono ancora limitate in termini di densità di energia e tempi di ricarica.
Attualmente, il dispositivo di stoccaggio più usato nei veicoli elettrici è la batteria agli ioni di litio: è una tecnologia efficiente e affidabile, capace di garantire ottime performance. Nonostante ciò, le batterie agli ioni litio presentano ancora alcuni punti di debolezza non risolti; infatti, questa tipologia di accumulatori da una parte mostra un certo rischio di infiammabilità, associata all'impiego di elettroliti liquidi organici, e dall'altra è caratterizzata da rischi di fornitura delle

materie prime, derivanti dalla scarsità e disomogenea distribuzione di tali elementi sulla crosta terrestre (es. Li, Co).
Come conseguenza di queste considerazioni, la nuova generazione di sistemi energetici di stoccaggio dovrà essere basata su materiali economici, abbondanti e riciclabili.
La ricerca in RSE da alcuni anni è rivolta allo sviluppo di materiali elettrodici ed elettrolitici alternativi a quelli della tecnologia a ioni litio. In particolare, gli sforzi sono stati concentrati su una delle tecnologie più promettenti tra quelle definite "post litio", quella a ioni sodio, cercando di migliorarne le prestazioni anche sugli elementi di debolezza che presentano le batterie agli ioni litio. La scelta di indirizzare la ricerca verso materiali a base di sodio è essenzialmente determinata da due principali fattori: i) il sodio è l'elemento con proprietà più simile al litio (Li) occupando nella tavola periodica la posizione sottostante; ii) il sodio ha un'elevata abbondanza in natura ed è uniformemente distribuito sulla crosta terrestre.
La presente LA è rivolta a realizzare celle a ioni sodio con ridotto rischio di infiammabilità, in quanto lo sviluppo di materiali e processi è orientato a realizzare dispositivi in grado di operare in ambiente acquoso.
È anche rivolta alla realizzazione di dispositivi in grado di operare con elevate correnti di carica e scarica (capaci di completare il ciclo in pochi minuti) con piccole perdite di capacità, rispetto ai cicli lenti, e con ridotte perdite di capacità nel tempo. L'attività prevede l'applicazione di un processo di ibridizzazione del materiale elettrodico, sia anodico che catodico. Il procedimento di ibridizzazione consiste nel "legare" il materiale elettrodico che presenta caratteristiche di conduttore ionico, sia esso anodico che catodico, con un componente tipicamente costituito da carbonio, che esibisce caratteristica di conduttore elettronico; l'intimo contatto tra i due componenti, determinato con il procedimento di ibridizzazione, permette al materiale elettrodico di scambiare gli elettroni tramite il carbonio, consentendo in tal modo lo svolgimento di tutti i processi di ossido riduzione coinvolti nel corso delle fasi di carica e scarica dello stesso, anche quando si opera alle elevate densità di correnti caratteristiche di un supercapacitore. Il processo di ibridizzazione risulta quindi determinante al fine di permettere al materiale elettrodico di espletare una buona capacità anche ad elevate densità di corrente, il che in termini applicativi, ad esempio nel caso di batterie veicolari, significherebbe ottimizzare sia le prestazioni in energia (alta autonomia) che in potenza (ricarica rapida). Questo processo può avvenire con l'impiego di diversi precursori del carbonio quali: nano fibre di carbonio (CNF), carbonio attivo (AC), carbonio conduttivo (CC), nano tubi di carbonio (CNT) e carbonio da fonte organica, ottenuto tramite la decomposizione termica del glucosio e dell'acido citrico.
In RSE nello scorso triennio [2] [3] [4] sono stati valutati diversi materiali catodici in grado di operare in ambiente acquoso e potenzialmente adatti a un processo di ibridizzazione con materiale carbonioso [5] [6] [7].
In particolare, è stato sintetizzato il composto $Na_{0.44}MnO_2$ (NMO) che si presenta come un valido materiale catodico per l'impiego nello sviluppo e realizzazione di tali sistemi. Lo studio del composto NMO è associato alla particolare caratteristica della famiglia degli ossidi di manganese, caratterizzati da una grande varietà di cristalli con canali estesi in una, due o tre dimensioni, attraverso i quali gli ioni di sodio possono facilmente diffondere. La fase NMO è particolarmente interessante per la sua ottima performance non solo in elettroliti organici, ma anche in quelli a base acquosa. Poca letteratura è disponibile al riguardo, sebbene qualche gruppo di ricerca sia stato in grado di mostrarne il comportamento elettrochimico e l'ottima stabilità a seguito di un ciclaggio prolungato [7].
L'attività sperimentale dello scorso triennio era stata indirizzata alla sintesi del materiale catodico ed alla sua successiva ibridizzazione. La sperimentazione svolta ha consentito la sintesi di un materiale ibridizzato in grado di poter essere impiegato con elettroliti acquosi. I test hanno permesso di stabilire che il materiale elettrodico di interesse è ottenibile con una elevata resa e una morfologia riproducibile attraverso la sintesi per via idrotermale. I test di ibridizzazione del materiale catodico hanno evidenziato che i risultati migliori si ottengono utilizzando nano fibre di carbonio (CNF) come fonte di carbonio.

Lo studio bibliografico svolto nello scorso triennio aveva evidenziato una contenuta attività di ricerca dedicata ai materiali anodici e quindi pochi sono i materiali elettrodici candidati per poter operare come anodi in grado di funzionare in ambiente acquoso con capacità elevata e a bassi valori del potenziale. Tra i vari materiali potenzialmente utilizzabili [3] sono stati testati gli ossidi di ferro, ossidi misti di titanio, fosfati e pirofosfati misti di titanio e sodio ed anche ossidi di molibdeno.
I test svolti durante le precedenti annualità [3] [4] hanno evidenziato che i materiali anodici più promettenti sono costituiti da fosfati e pirofosfati misti di Ti e Na. Pertanto, nel periodo di riferimento la sperimentazione è stata focalizzata inizialmente sul processo di sintesi e successivamente sul processo di ibridizzazione di questi materiali. Diverse sono state le tecniche sperimentali adottate, ma i migliori risultati sono stati ottenuti tramite il processo solvo termale della specie $NaTi_2(PO_4)_3$, denominata NTP. Il procedimento di ibridizzazione ha visto l'impiego di diversi precursori del "C" quali: nano fibre di carbonio (CNF), carbone attivo (AC), carbonio conduttivo (CC), nano tubi di carbonio (CNT) e carbonio da fonte organica tramite la decomposizione termica del glucosio e dell'acido citrico.
I risultati ottenuti hanno evidenziato alcune criticità, con buona probabilità legate all'esecuzione del processo di ibridizzazione del materiale, che hanno portato a performance non ancora completamente ottimali; infatti è stato verificato un diverso comportamento tra la fase di carica e scarica alle basse velocità, elevate perdite di capacità del materiale, in particolare per il materiale catodico, alle elevate velocita di carica e scarica [3] [4]. L'attività descritta nel presente rapporto trova inquadramento nel progetto del triennio 2022-2024 il cui obiettivo ambizioso è la realizzazione di un supercapacitore agli ioni sodio operante con elettroliti acquosi. L'attività pertanto è stata rivolta da una parte a migliorare le performance del materiale, agendo sia sulla tecnica di sintesi (es. idrotermale), che sul diverso tipo di precursore carbonioso, sia sulle diverse tecnologie dei processi di sintesi e in particolare di ibridizzazione.
In particolare, il capitolo 2 - riporta il processo di sintesi impiegato per la realizzazione del materiale elettrodico anodico di interesse non ibridizzato, denominato NTP, e una breve analisi dei processi di ibridizzazione presenti in letteratura; il capitolo 3 - descrive l'attività sperimentale a partire dalla sintesi della specie pura NTP, e di tutti i precursori e processi di ibridizzazione impiegati, inclusa la sintesi diretta di nanocompositi ibridizzati; il capitolo 4 - esplicita le condizioni sperimentali impiegate nei vari processi di sintesi; il capitolo 5 -, infine, riporta i risultati di ciascun processo di sintesi e ibridizzazione con osservazioni sui risultati.
L'attività nel futuro proseguirà con due diverse fasi sperimentali: nella prima fase verranno condotti studi relativi all'interazione dell'elettrolita con i materiali elettrodici e nella seconda fase si prevede la progettazione e la successiva realizzazione di una cella elettrochimica completa. Relativamente allo studio dell'effetto dei diversi elettroliti acquosi si porrà particolare attenzione alla tipologia dell'anione impiegato, alla concentrazione e al pH e sue variazioni durante i processi di carica e scarica con l'obiettivo di aumentare la finestra di potenziale in cui operano i materiali elettrodici e quindi aumentare la loro capacità. Infine, verrà studiata e progettata una cella completa, di geometria opportuna, che verrà completamente realizzata con i materiali elettrodici realizzati presso i laboratori di RSE.

2 - SINTESI E IBRIDIZZAZIONE DEL MATERIALE ELETTRODICO $NATI_2(PO_4)_3$ (NTP)

Nel presente capitolo sono stati riportate inizialmente le condizioni sperimentali relative al processo di sintesi del materiale elettrodico anodico di interesse denominato NTP e successivamente una breve analisi dei processi di ibridizzazione presenti in letteratura.

2.1 Sintesi della specie pura NTP ($NaTi_2(PO_4)_3$)

L'attività sperimentale svolta nel periodo di riferimento è stata concentrata sulla possibilità di realizzare un materiale anodico ibridizzato che possa essere abbinato al materiale catodico $Na_{0.44}MnO_2$ (NMO: $Na_{0.44}MnO_2$), sintetizzato presso i laboratori di RSE durante lo scorso triennio, con l'obiettivo finale di poter assemblare una prima cella elettrochimica ibrida completa. Lo studio bibliografico riportato in [3] aveva evidenziato, contrariamente ai materiali catodici, una contenuta attività di ricerca dedicata ai materiali anodici, e quindi indicando che, fino a quel momento, pochi erano i materiali elettrodici candidati per poter operare come anodi in grado di funzionare con capacità elevata e a bassi valori del potenziale. La sperimentazione svolta nel corso delle precedenti annualità [3] [4] ha permesso di selezionare, tra le diverse famiglie di materiali, come materiali più promettenti, tra le differenti specie considerate, quelli appartenenti alla famiglia dei fosfati, indirizzandosi in particolare verso la sintesi di fosfati misti di sodio e titanio. A questo proposito, in funzione della tipologia del materiale sintetizzato, sono state sfruttate due diverse vie di sintesi: reazione allo stato solido e trattamento solvo termale. La precedente sperimentazione ha evidenziato che il materiale più promettente era dato dalla specie $NaTi_2(PO_4)_3$, denominata NTP. Il processo di sintesi più efficace appare per questa tipologia di materiali si è rivelato il metodo solvo termale che ha portato a rese nel materiale di interesse superiori al 90%. La **Figura 2.1** riporta lo schema sperimentale adottato per la sintesi idro termale dell'NTP.

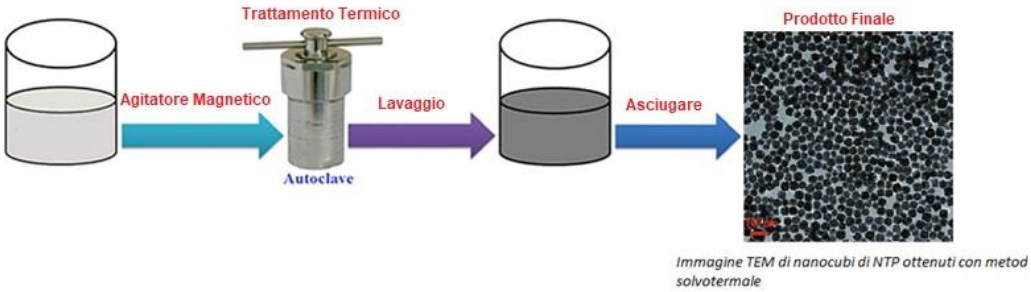


Figura 2.1: rappresentazione schematica del processo di sintesi solvo termale impiegato

Tutti i materiali sintetizzati sono stati inizialmente caratterizzati dal punto di vista chimico e cristallografico con l'impiego dell'analisi di diffrazione ai raggi X (XRD); la morfologia dei materiali ottenuti è stata determinata tramite l'analisi d'immagine con l'ausilio della microscopia a scansione elettronica (SEM) ed infine i materiali elettrodici più promettenti sono stati caratterizzati da un punto di vista elettrochimico con l'impiego della tecnica di voltammetria ciclica (CV) e test di carica/scarica (GCPL). Nei sistemi ibridizzati è stato determinato il tenore di carbonio presente con l'ausilio della tecnica TGA, che consente di determinare il tenore di carbonio attraverso la valutazione della perdita di peso del materiale conseguente alla decomposizione termica della componente grafitica (C) quando sottoposta a processo di calcinazione ad alta temperatura che consente tramite un processo di combustione di

determinare il tenore di carbonio presente nel materiale tale misura si è resa necessaria in quanto le strutture associate al carbonio non sono completamente individuabili dall'analisi XRD.

2.2 Stato dell'arte del processo di ibridizzazione: ricoprimento di NTP con carbonio

Di seguito vengono riportate, a titolo di esempio, alcune tra le tecniche suggerite in letteratura per il ricoprimento (ibridizzazione) del materiale elettrodico anodico NTP con uno strato conduttivo di carbonio. Le tecniche sono svariate e prevedono l'utilizzo di precursori differenti. Di seguito verranno elencate le tecniche più rilevanti riportate in letteratura, evidenziando l'efficacia del processo di ibridizzazione sulle proprietà elettrochimiche mostrate dal materiale elettrodico. Ad esempio, sono stati ottenuti nanocompositi NTP@C mediante l'impiego della tecnica sol-gel. Particelle NTP altamente cristalline sono state prima rivestite da un denso strato di carbonio e poi incorporate all'interno di una matrice di carbonio mesoporosa. Oltre al *plateau* di lavoro riportato a 2,1 V, ne è stato osservato un altro intorno a 0,4 V, in seguito alla reazione redox Ti^{3+}/ Ti^{2+}. Grazie all'elevata capacità anche ad alta velocità (170 $mAhg^{-1}$ a 1C, 115 $mAhg^{-1}$ a 10C, 66 $mAhg^{-1}$ a 50C e 50 mAhg−1 a 100C) e ad una elevata vita al ciclaggio (circa il 68% di ritenzione della capacità oltre 10000 cicli), i nanocompositi NTP@C possono essere considerati come materiali elettrodici anodici per le SIB [8].La procedura di sintesi prevede che carbonato di sodio, diidrogeno ammonio fosfato e isopropossido di titanio vengano sciolti in una soluzione di acido citrico. Quindi, viene utilizzato l'acido acetico per portare il pH della soluzione a circa 4,0, necessario per limitare il processo di idrolisi dello ione titanio. Dopo la ricottura in due fasi, si può ottenere un nanocomposito NTP@C nero (**Figura 2.2**). L'acido citrico viene introdotto per svolgere il ruolo di agente chelante, che può prevenire efficacemente la crescita di particelle di NTP. Inoltre, l'acido citrico è anche la fonte di carbonio che consente di creare il rivestimento e la rete tridimensionale, necessaria al trasporto di elettroni [8].

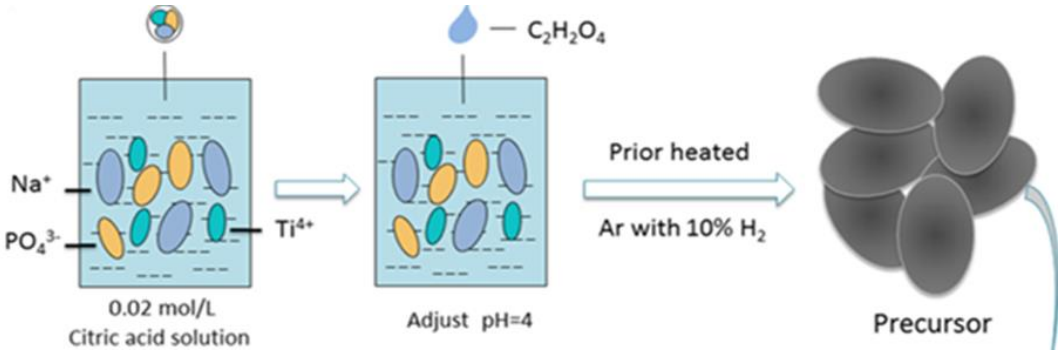


Figura 2.2: Illustrazione schematica della sintesi dei nanocompositi NTP@C con tecnica sol-gel [8]

La **Figura 2.3** riporta i profili di carica/scarica galvanostatica tra 0,01 e 3,0 V alla velocità di carica di 0,1C (1C corrisponde a 200 mAg^{-1}). In primo luogo, si può osservare che entrambi i profili di carica e scarica mostrano un plateau a circa 2,1 V a causa della coppia redox reversibile Ti^{4+}/Ti^{3+}. Un altro *plateau*, a circa 0,4 V, può essere attribuito all'ulteriore riduzione di Ti^{3+}/Ti^{2+}. La capacità specifica si stabilizza a circa 208 $mAhg^{-1}$ dopo il terzo ciclo, una tra le più elevate fra i materiali anodici con un meccanismo di intercalazione. Inoltre, evidenzia una ritenzione di capacità di quasi il 100% che viene acquisita in 30 cicli [8].

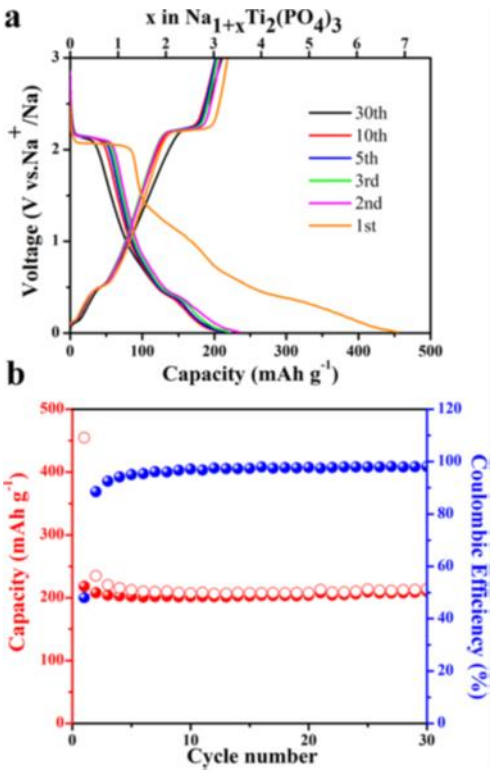


Figura 2.3: (a) Profili galvanostatici di carica-scarica di nanocompositi di NTP@C tra 0,01V e 3,0 V con una densità di corrente di 20 mA g^{-1}; (b) Misure di capacità ed efficienza coulombica per 30 cicli di carica e scarica a corrente costante (0.1 C) [8].

Un altro lavoro [9] riporta un semplice approccio solvo termale per sintetizzare tre tipi di micropiastre $NaTi_2(PO_4)_3$@C con diverse microstrutture che utilizzano rispettivamente ammoniaca, trietilammina e urea come agenti induttivi.

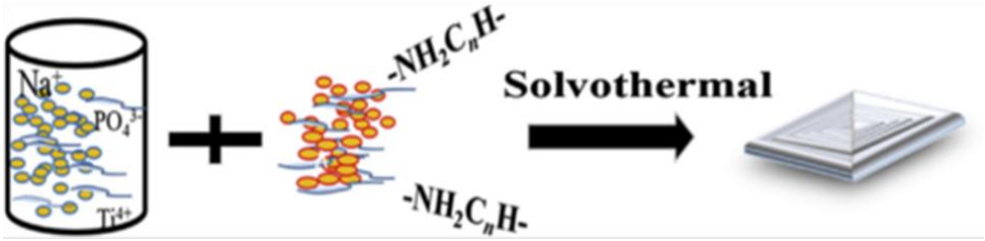


Figura 2.4: Illustrazione schematica per la sintesi di micropiastre NTP@C con tecnica idrotermale [9].

Le particelle cristalline sono uniformemente rivestite da uno strato di carbonio conduttivo. La piastra multistrato porosa NaTi2(PO4)3@C preparata mediante aggiunta di ammoniaca presenta le migliori prestazioni elettrochimiche [9]. Dall'immagine TEM (**Figura 2.5**) si nota che, dopo calcinazione in atmosfera di azoto, $NaTi_2(PO_4)_3$ preparato con urea e ammoniaca è formato da una struttura a piastre multistrato, mentre quello preparato con trietilammina mostra singole lastre spesse. Il carbonio contenuto in $NaTi_2(PO_4)_3$@C è di circa 8,2% in peso, secondo il risultato dell'analisi TGA.

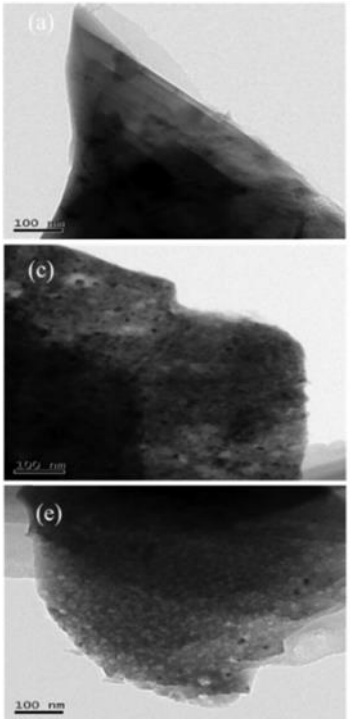


Figura 2.5: Immagini TEM per compositi $NaTi_2(PO_4)_3$@C: (a) urea; (c) trietilammina; e (e) ammoniaca [9]

Si nota dalle curve di carica/scarica (**Figura 2.6**) che la piastra $NaTi_2(PO_4)_3$@C preparata con ammoniaca (P3) ha una notevole capacità specifica di 125 $mAhg^{-1}$ tra 1,5 e 3,3 V a 0,1C durante i primi cicli di carica e scarica. Inoltre, anche a 10C mostra un'elevata capacità specifica di 85 $mAhg^{-1}$. Il materiale subisce una progressiva diminuzione di capacità in funzione dell'aumento di velocità di carica e scarica esibendo una perdita di capacità a 10C di circa il 32% rispetto al valore registrato a C/10 [9].

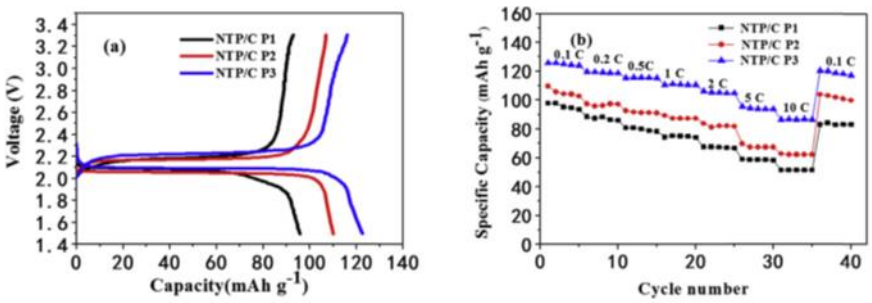


Figura 2.6: Prestazioni elettrochimiche dei campioni NTP@C P1 (urea), NTP@C P2 (trietilammina) e NTP@C P3 (ammoniaca) per (a) curve di scarica/carica iniziale alla densità di corrente di 0,1C e (b) capacità specifica a varie densità di corrente . [9]

Un altro studio [10] riporta di nanocompositi NaTi2(PO4)3@MWNT (*Multi-wall Carbon Nanotubes*) preparati con un metodo solvo termale utilizzando alcool benzilico come tensioattivo. 200 mg di MWNT vengono disciolti in 25 mL di etilenglicole e 15 ml di alcol benzilico sotto agitazione continua e sonicazione per 1 h. Quindi, alla soluzione iniziale mantenuta in forte

agitazione, vengono aggiunti goccia a goccia 10 mL di soluzione di ammoniaca al 28% e 3,4 mL di tetrabutil titanato. Dopo che la soluzione è diventata limpida, vengono aggiunte quantità stechiometriche di NH4H2PO4 e Na2CO3 disciolti in 10 ml di acqua distillata. La miscela risultante di gel bianco viene trasferita in un'autoclave di teflon (80 mL) e trattata a 140°C per 24 ore. Il prodotto ottenuto è lavato con acqua distillata ed etanolo. Dopo essere stato essiccato a 80°C, il prodotto viene calcinato a 700°C per 2 h con una rampa di 2°C/min in atmosfera di azoto. Viene quindi realizzata una batteria agli ioni di Na acquosa con $NaTi_2(PO_4)_3$@MWNT come anodo e $Na_{0.44}MnO_2$ come catodo in un elettrolita Na_2SO_4 1M. Il profilo di carica/scarica del materiale anodico mostrato nella **Figura 2.7** presenta una regione completamente piatta vicino a -0,8V a 2C per diversi cicli [10].

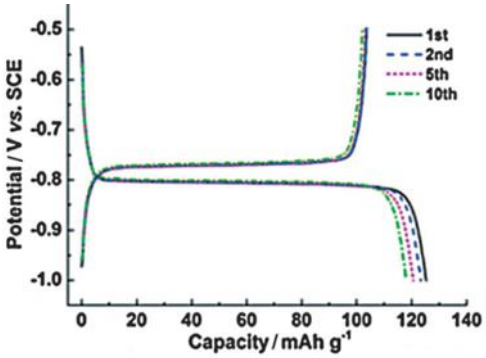


Figura 2.7: I primi 10 profili di carica/scarica a 2C dell'elettrodo $NaTi_2(PO_4)_3$@MWNT [10]

Nella **Figura 2.8a** si può notare che a 20C la capacità specifica mostra un valore di 60 mAg^{-1} e la capacità massima ottenuta a 2C è di circa 120 mAg^{-1}. Tuttavia, la stabilità del sistema non è così alta e dopo 200 cicli a 2C la capacità si riduce di circa il 40% (**Figura 2.8b**)

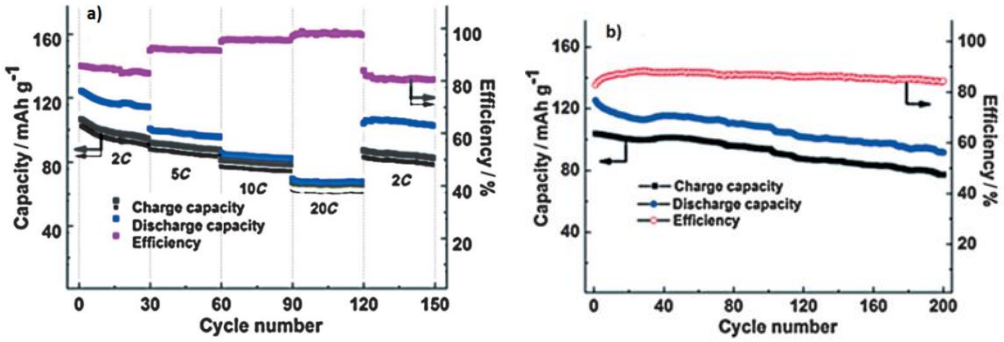


Figura 2.8: a) Capacità reversibile a diverse densità di corrente; b) Stabilità dei cicli a una corrente costante di 2C [10]

In un altro lavoro [11] per sintetizzare NTP è stata macinata una quantità stechiometrica di Na_2CO_3, TiO_2 e $(NH_4)_2HPO_4$ utilizzando *ball milling* in acetone per 2 ore, a cui sono seguite essiccazione e calcinazione a 500°C per 5 h in aria. Un trattamento termico finale è stato effettuato a 900°C per 24 ore in aria. L'NTP sintetizzato è stato poi macinato con *ball milling* con glucosio in un rapporto di massa di 9:1 in acqua distillata. La miscela essiccata è stata trattata termicamente a 800°C per 3 ore in Ar. Il confronto tra il profilo di carica e scarica di NTP e NTP

ibridizzato è mostrato nella **Figura 2.9**. Dalla figura si osserva che il composito NTP con C ha capacità di 100 $mAhg^{-1}$, di gran lunga più elevata rispetto a quella dell'NTP puro [11].

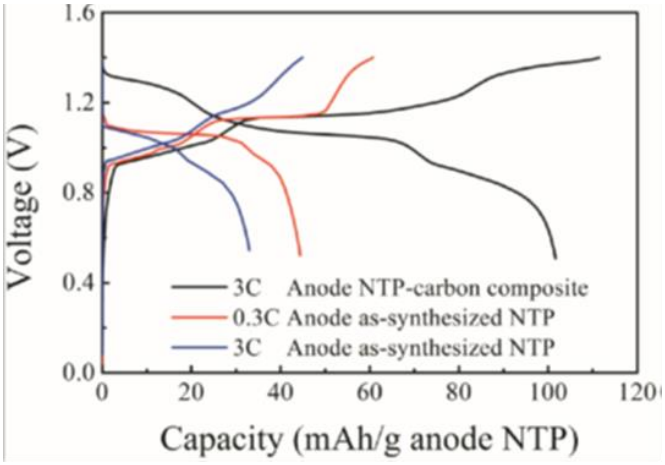


Figura 2.9: Prime curve di carica e scarica per celle realizzate utilizzando anodi di NTP o NTP@C con catodo NMO [11]

3 - ATTIVITÀ SPERIMENTALE

Di seguito sono descritti i processi adottati per la sintesi del materiale elettrodico NTP e la successiva ibridizzazione della fase NPT durante la sperimentazione del presente periodo di riferimento; in particolare l'attività sperimentale è stata così suddivisa:

- Sintesi di NTP puro e successivo processo di ibridizzazione con C (paragrafi 3.1 e 3.2);
- Sintesi diretta di nanocompositi NTP già ibridizzati con C (paragrafo 3.3).

3.1 Sintesi NTP puro

La sperimentazione effettuata durante lo scorso triennio ha evidenziato risultati promettenti per la specie $NaTi_2(PO_4)_3$, denominata NTP. Il processo di sintesi più efficace per questa tipologia di materiali si è rivelato il metodo solvo termale che ha portato a rese nel materiale di interesse superiori al 90%. La **Figura 2.1** riporta lo schema sperimentale adottato per la sintesi idro termale dell'NTP.

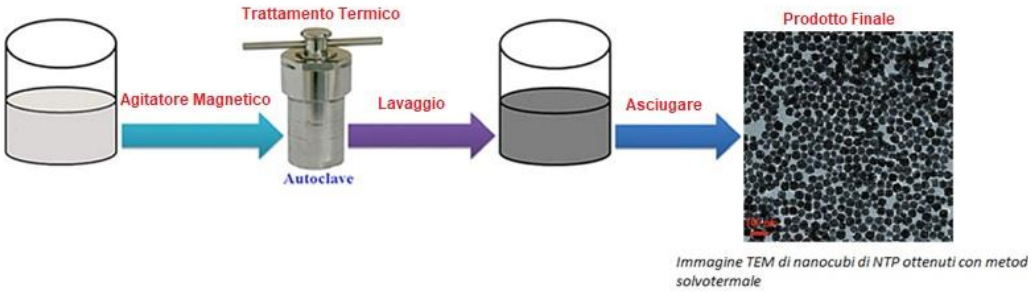


Figura 3.1: rappresentazione schematica del processo di sintesi solvo termale impiegato

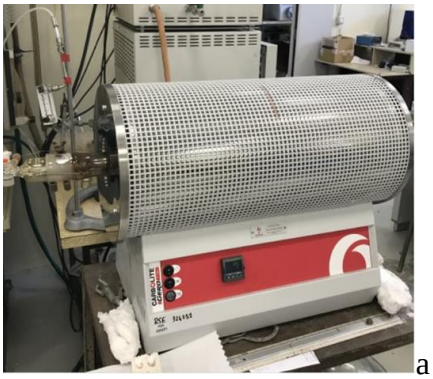
Tutti i materiali sintetizzati sono stati inizialmente caratterizzati dal punto di vista chimico e cristallografico con l'impiego dell'analisi di diffrazione ai raggi X (XRD); la morfologia dei materiali ottenuti è stata determinata tramite l'analisi d'immagine con l'ausilio della microscopia a scansione elettronica (SEM) ed infine i materiali elettrodici più promettenti sono stati caratterizzati da un punto di vista elettrochimico con l'impiego della tecnica di voltammetria ciclica (CV) e test di carica/scarica (GCPL). Nei sistemi ibridizzati è stato determinato il tenore di carbonio presente con l'ausilio della tecnica *Thermo Gravimetric Analysis* (TGA), che consente di determinare il tenore di carbonio attraverso la valutazione della perdita di peso del materiale conseguente alla decomposizione termica della componente grafitica (C) quando sottoposta a processo di calcinazione ad alta temperatura; tale misura si è resa necessaria in quanto le strutture associate al carbonio non sono completamente individuabili dall'analisi XRD.
Nel periodo di riferimento il materiale NTP è stato preparato impiegando il metodo di sintesi idrotermale. Alla soluzione mantenuta in agitazione, contenente 25 ml di glicole etilenico e 15 cc di alcol benzilico, vengono aggiunti 10 cc di NH3 al 28%. Dopodiché vengono aggiunti goccia a goccia 3,4 cc di TBT (tetrabutil titanato) [10]. La soluzione assume quindi una colorazione giallo paglierino. Dopo pochi minuti di agitazione vengono aggiunte quantità stechiometriche di $NH_4H_2PO_2$ e Na_2CO_3, preventivamente sciolti in 10 cc di acqua distillata. La miscela risultante rimane in agitazione per circa un'ora, fino a quando assume una consistenza lattiginosa. Una frazione della sospensione viene quindi posta in autoclave di teflon da 25 cc e trattata per 24 ore a 205°C (**Figura 3.2**).

a

b

Figura 3.2: a) Becher con precursori di NTP in agitazione che assumono una consistenza lattiginosa, b) le autoclavi con la miscela prima del processo solvo termale

La sospensione ottenuta viene quindi lavata con H_2O/EtOH (acqua/etanolo) al 50% per rimuovere gli scarti organici, fino ad avere un pH neutro (misurato con cartina tornasole). Il prodotto viene quindi essiccato in stufa a 60°C per 1-2 ore con la finalità di rimuovere tutto il solvente. Si ottiene una polvere bianca (**Figura 3.3b**) che viene quindi sottoposta a un processo di ricottura a 750°C (s.p. 780°C, rampa 2°C/min) per 8 ore in atmosfera inerte mediante flusso di argon, impiegando un tubo di quarzo (**Figura 3.3c**) posto all'interno di un forno tubolare (**Figura 3.3a**). Così facendo si ottiene un materiale cristallino che viene sottoposto successivamente ad analisi XRD e SEM.


a

b

c

Figura 3.3: (a) Forno tubulare; (b) Polvere dei precursori prima della ricottura; (c) Campioni nel tubo di quarzo da inserire nel forno tubulare

Tramite l'elaborazione con metodo Reitveld degli spettri di diffrazione ottenuti con l'impiego della tecnica XRD, si è effettuata la determinazione semi quantitativa delle componenti cristalline presenti nel materiale. I risultati delle analisi eseguite sui materiali sintetizzati sarà riportati nel capitolo 5 -.

3.2 Processi di ibridizzazione dell'NTP

Di seguito vengono riportati i processi di ibridizzazione a cui è stato sottoposto l'NTP puro al fine di poter ottenere un materiale elettrodico con una buona conducibilità elettronica. Nel corso della sperimentazione sono state utilizzate diverse fonti di carbonio e impiegate differenti tecniche per l'ottenimento del materiale ibridizzato.

3.2.1 Ibridizzazione NTP con glucosio

Il processo di ibridizzazione del materiale elettrodico NTP con il glucosio è stato eseguito operando con diversi rapporti tra materiale attivo (NTP) e glucosio ed impiegando tre diverse tecniche denominate nel seguito metodo 1, 2 e 3.

Metodo 1

L'ibridizzazione del materiale puro NTP è stata inizialmente eseguita aggiungendo una quantità di glucosio in un rapporto 9:1. Le polveri vengono aggiunte ad una soluzione di 500 ml di H_2O distillata. La soluzione viene mantenuta in agitazione e scaldata in un bagno ad olio a 70°C, fino alla completa evaporazione dell'acqua con conseguente formazione del sol gel (**Figura 3.4**). Il materiale viene poi scaldato in stufa a 60°C in vuoto e successivamente sottoposto ad un processo di calcinazione a 780°C (s.p. 800°C, rampa 2°C/min) per 10 ore in forno tubolare in atmosfera inerte di argon. Il prodotto risultante viene sottoposto quindi ad analisi XRD e misure di conducibilità (come proposto da [9]).

Figura 3.4: Soluzione con glucosio+NTP

Metodo 2

Un'altra tecnica di ibridizzazione con il glucosio consiste invece nell'aggiunta di una minima quantità di acqua insieme alla polvere NTP e glucosio in rapporto 9:1. La soluzione viene quindi messa in una cuvetta e agitata con tre sfere in Turbula per circa 24 ore (**Figura 3.5**). Viene quindi rimossa la sospensione con una minima quantità di acqua ed essiccata a 60°C in vuoto. Successivamente, la polvere così ottenuta viene sottoposta ad un trattamento termico a 780°C per 10 ore in atmosfera inerte di argon. Il prodotto raccolto viene sottoposto ad analisi di conducibilità e XRD.

Figura 3.5:Turbula

Metodo 3

Il processo di ibridizzazione è stato condotto utilizzando la sintesi dell'NTP realizzata secondo quanto riportato nel cap.3.1; alla miscela dei precursori, dopo circa un'ora di agitazione, viene aggiunto del glucosio. La quantità aggiunta è sempre calcolata supponendo un rapporto tra NTP e C di 9:1. La soluzione viene ancora mantenuta in agitazione fino ad ottenere una consistenza omogenea di colore marrone scuro (**Figura 3.6**). La miscela ottenuta viene quindi posta in un'autoclave di teflon e scaldata in forno a 205°C per 24 ore. Il prodotto viene successivamente lavato con H_2O/EtOH 50:50 ed essiccato in stufa a circa 60°C. La polvere viene quindi calcinata a 750°C per 10 ore in atmosfera inerte di argon (come proposto da [12]).

Figura 3.6: NTP ibridizzato con glucosio prima della ricottura

Il campione ottenuto è una polvere fine che prima della calcinazione ha una colorazione grigio/marrone (**Figura 3.7a**). In seguito alla ricottura la polvere assume un colore molto più scuro, dovuto alla formazione della grafite (**Figura 3.7b**).

a

b

Figura 3.7: (a) Polvere NTP@glucosio prima della ricottura, (b) Stessa polvere post ricottura

Il campione dopo essere stato macinato viene sottoposto ad analisi XRD e misure di conducibilità.

3.2.2 Ibridizzazione NTP con acido citrico

Prima di condurre le varie prove di ibridizzazione dell'NTP, viene eseguito un test per valutare la quantità di carbonio che si viene a formare in seguito ad un processo di degradazione termica dell'acido citrico. In un crogiolo viene pesata una quantità nota di acido citrico che viene poi sottoposto ad un processo di degradazione termica a 730°C per 10 ore (s.p. 750°C, rampa 2°C/min) in atmosfera inerte di argon. La resa della conversione termica è di circa il 10%.
Alcuni test di ibridizzazione sono stati condotti ponendo in un becker (**Figura 3.8**) una quantità idonea di acido citrico e NTP.

Figura 3.8: Soluzione in agitazione di NTP e acido citrico

La sospensione viene mantenuta in agitazione e scaldata a 65°C in un bagno ad olio con l'obiettivo di ottenere un sol-gel. Una volta evaporata completamente l'acqua, viene asportata la componente solida. Il tutto viene essiccato per circa due ore a 60°C in vuoto. Il materiale ottenuto viene quindi sottoposto a calcinazione in forno tubolare a 750°C per circa 10 ore in atmosfera inerte di argon. Un'altra tecnica di ibridizzazione impiegata prevede di operare con una opportuna quantità di NTP e acido citrico. La formazione di una miscela solida omogenea viene ottenuta sottoponendo la miscela dei due solidi ad un trattamento di macinazione manuale in un mortaio con una minima quantità di acqua ed etanolo **(Figura 3.9**). Dopo aver ottenuto una miscela solida omogenea, il materiale viene inizialmente essiccato a 60°C in vuoto per un'ora ed infine viene trattato termicamente a 730°C per 10 ore in argon. I campioni vengono caratterizzati tramite analisi XRD e misure di conducibilità.

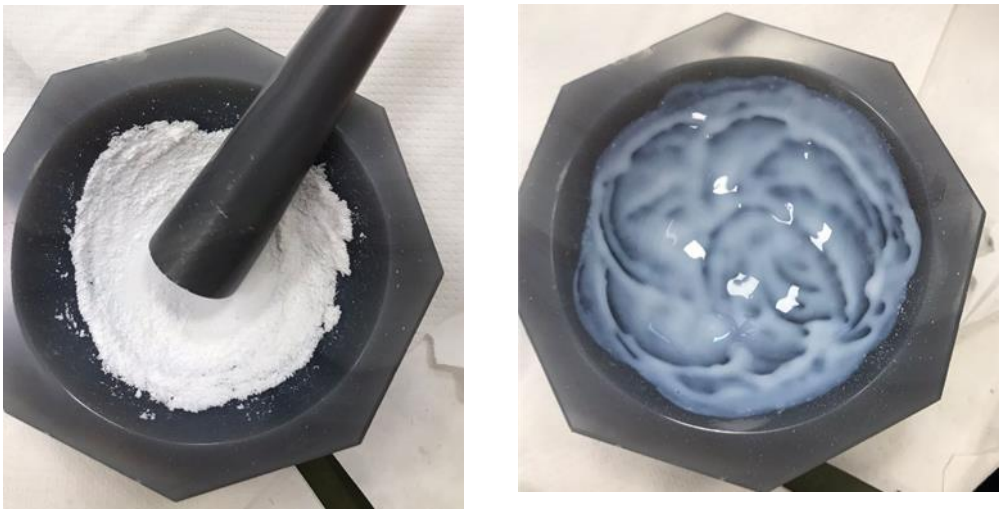


Figura 3.9: Macinazione con mortaio di polvere dei precursori di NTP con acido citrico fino ad avere un amalgama uniforme

3.2.3 Ibridizzazione NTP con polianilina

Il processo di ibridizzazione delle particelle di NTP può essere potenzialmente eseguito con l'impiego di un polimero coniugato. È stato dimostrato [13] che l'NTP@polianilina strutturato *core-shell* può fornire una risposta in potenza migliorata grazie al buon legame della polianilina con le particelle di NTP. Inoltre, la polianilina promuove la diffusione di Na^+ nella struttura dell'NTP. Questa tecnica è stata utilizzata per l'ibridizzazione del sodio titanio fosfato e sfrutta la polimerizzazione dell'anilina, con conseguente ricoprimento delle nanoparticelle di NTP con polianilina. A tal fine sono state preparate due soluzioni, la miscela **A** costituita da anilina in HCl 1 N e la miscela **B** formata da ammonio persolfato (APS) in HCl 1 N. Viene quindi miscelata una quantità idonea di NTP alla soluzione A. In seguito, viene additivata la soluzione B goccia a goccia e la miscela ottenuta viene mantenuta in agitazione (350 RPM) per circa 6 ore. La miscela viene poi fatta riposare per almeno 12 ore. In seguito, il solido ottenuto viene lavato con HCl 0,2 N e successivamente con acetone (centrifuga operante a circa 600 RPM). La componente solida viene quindi asciugata a 60°C per due ore in vuoto. Il materiale viene sottoposto ad analisi SEM e XRD per valutare il ricoprimento delle particelle di NTP con polianilina.

3.3 Sintesi di nanocompositi NTP@C

Sono stati svolti test per verificare la possibilità di eseguire il processo di ibridizzazione in concomitanza alla fase di sintesi del materiale elettrodico; in altre parole, il processo di ibridizzazione viene eseguito durante la fase di sintesi del materiale elettrodico miscelando i precursori dell'NTP con materiale carbonioso. Di seguito sono riportate le condizioni utilizzate per lo svolgimento del processo di ibridizzazione a partire dai precursori dell'NTP.

3.3.1 Sintesi nanocompositi NTP@C con tessuti a base grafitica

In letteratura esistono molti articoli che si occupano dei fenomeni di ancoraggio di nanoparticelle di Ag o Au sulla superficie di specie di carbonio funzionalizzate (come nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi carbossilici (COOH)) con carica superficiale negativa o positiva in mezzi acquosi [14] [15].
Un metodo alternativo per l'ibridizzazione dei materiali elettrodici anodici è quello di sfruttare la carica superficiale elettrica delle particelle di NTP in soluzione durante la procedura di sintesi per favorire il processo di adesione delle nano particelle al materiale di carbonio (tessuto) funzionalizzato; risulterebbe quindi possibile sintetizzare direttamente un elettrodo ibrido utilizzando la semplice reazione di sintesi idrotermale.
Il processo di ibridizzazione è stato condotto utilizzando il processo di sintesi dell'NTP realizzato secondo quanto riportato nel cap.3.1; alla miscela dei precursori vengono aggiunti pezzi di stoffa a base grafitica, in precedenza sottoposti a pesata, e successivamente sottoposti a trattamento termico a circa 205°C per tempi rispettivamente di 24, 48 e 96 ore. Dopo il trattamento idrotermale, con estrema delicatezza i fogli di grafite vengono separati dalla sospensione e sottoposti a lavaggio con una miscela H_2O/EtOH (50% in volume). Il materiale ottenuto (stoffa) viene essiccato a 60°C e sottoposto a trattamento termico: viene calcinato a 750°C per 10 ore in atmosfera inerte di argon ed infine pesato. La variazione di peso permette di determinare la quantità di materiale elettrodico depositato. Questo tipo di materiale non è stato possibile sottoporlo ad analisi XRD ma solo ad osservazioni morfologiche al SEM per determinare la presenza di materiale elettrodico depositato sulla superficie del tessuto impiegato.
I tessuti utilizzati sono stati di tre diverse tipologie realizzate presso i laboratori del Politecnico di Milano e sono stati denominati DOE-SUQ1, DOE-SUQ2 e J. I tessuti DOE-SUQ1,2 derivano da stoffe industriali di cotone che si differenziano tra loro per la lavorazione di intreccio delle fibre. Il tessuto DOE-SUQ1 è stato attivato attraverso un processo di attivazione fisica; il tessuto è stato trattato a 835°C in atmosfera inerte di Ar con la presenza di vapore (2,83% in volume). Questo porta alla formazione di gruppi terminali OH presenti sulle fibre carboniose. A seguito del trattamento. il tessuto presenta una resistenza specifica di 0,03 Ω.m, un'area superficiale specifica di 1560 m^2/g e una capacità specifica di 83F/g ($8{,}008e^{+6}$ C/g). Il tessuto DOE-SUQ2 è stato sottoposto ad un processo di attivazione analogo a quello utilizzato per il tessuto DOE-SUQ1, con formazione di gruppi terminali OH presenti sulle fibre carboniose. Il materiale presenta una resistenza specifica di 0,03 Ω.m, un'area specifica di 1400 m^2/g e una capacità specifica di 75F/g. Il tessuto J non è stato sottoposto a nessun trattamento di attivazione della superficie, pertanto, è stato utilizzato come riferimento per un materiale non attivato.

3.3.2 Sintesi allo stato solido di nanocompositi NTP@C con CNF (carbon nano fiber) e CC (conductive carbon)

La sintesi e l'ibridizzazione in situ del materiale anodico avviene eseguendo diversi step. Inizialmente, una quantità stechiometrica di NaH_2PO_4 H_2O, TiO_2 e $(NH_4)_2HPO_4$ vengono miscelati con CNF (5% in peso) e CC (5% in peso). Dopodiché, i precursori subiscono un'agitazione meccanica per 10 ore mediante *ball milling* (350 RPM per 90 cicli). Dopo aver ottenuto una miscela solida costituita dai precursori, si procede al trattamento termico. La ricottura viene eseguita a 930°C per 12 ore operando in atmosfera inerte [16]. Per favorire un intimo contatto tra i precursori è stata realizzata una pastiglia con la miscela solida delle polveri ottenute, applicando un carico assiale di circa 300 MPa. Il materiale sintetizzato viene sottoposto in seguito a caratterizzazione elettrochimica e chimico-fisica.

4 - CONDIZIONI SPERIMENTALI ADOTTATE

Di seguito vengono riportate le condizioni sperimentali utilizzate per la sintesi del materiale elettrodico anodico NTP. La **Tabella 4.1** riporta nel dettaglio le condizioni operative sperimentali impiegate per la sintesi del materiale elettrodico anodico NTP puro. Con il termine "Sol.1" (presente nella seconda colonna della tabella) ci si riferisce alle quantità dei solventi utilizzati per lo svolgimento delle diverse sintesi idrotermali.

Tabella 4.1: Miscele impiegate per le varie prove di ibridizzazione

Numero Miscela	Sol.1	TBT	TiO_2 (g)	$NH_4H_2PO_4$ (g)	Na_2CO_3 (g)	NaH_2PO_4 (g)	varie
1	15mL EtGly+9mL Benz-OH	2,34g + 6mL NH3	---	6,78cc di (1,518g in 10mL H2O)	6,78cc di (0,233g in 10mL H2O)	---	
2	50mLEtGly+30mL Benz-OH	6,8mL + 20mL NH3	---	3,037g in 20mL H2O	0,46636g in 20mL H2O	---	
3	25mL EtGly + 15mL Benz-OH	3,39mL + 10mLNH3	---	1,51g in 10mL H2O	0,233g in 10mL H2O	---	
4	25mLEtGly+15mL Benz-OH	3,39mL + 10mL NH3	---	1,51131g in 10mL H2O	0,23379g in 10mL H2O	---	
5	25mL EtGly + 15mL Benz-OH	3,39mL + 10mLNH3	---	1,51g in 10mL H2O	0,233g in 10mL H2O	---	glucosio 1,465g
6	8,3mLEtGly+5mL Benz-OH	1,13mL + 3,33mL NH3	---	0,503g in 3,33mL H2O	0,0777g in 3,33mL H2O	---	
7			0,39569	0,65467		0,34292	

Dalla **Tabella 4.1** si osserva che la tecnica di sintesi preferenzialmente impiegata è quella solvo termale; le variazioni si riferiscono essenzialmente ai volumi e alle quantità di precursori impiegati. Solo la miscela 5 si riferisce al test di ibridizzazione con glucosio svolto in fase di sintesi del materiale elettrodico. La miscela 7 si riferisce alla sintesi eseguita con la tecnica allo stato solido.

4.1 Test di ibridizzazione con Glucosio

Nella seguente **Tabella 4.2** vengono riportate le condizioni sperimentali adottate per i vari test di ibridizzazione del NTP puro eseguiti con il glucosio come fonte di carbonio.

Tabella 4.2: test di ibridizzazione dell'NTP con glucosio

TEST	**Miscela solida Componente**	**Glucosio**	Vol. sol.	T	Time	commento
(n)		(g)	(ml)	(°C)	(h)	
Ti-1	1	---	23	205	24	**L'analisi XRD mostra la presenza di diversi composti che evidenziano la iniziale formazione del prodotto di**

TEST	Miscela solida Componente	Glucosio	Vol. sol.	T	Time	commento
(n)		(g)	(ml)	(°C)	(h)	
						interesse e una elevata presenza di materiale amorfo.
Ti-1a	Ti-1	---	---	700	4	700°C, 2°C/min x 4h Realizzato elettrodo con CC
Ti-1a-1	Ti-1a (0,1g)	0,0728	500	80	---	miscelato 0,1g NTP con 0,0728g glucosio, portati a 500mL, scaldati a 80°C (sol gel)
				750	8	cottura del Sol gel Ti-1a-1. rampa (SP780°C)2°C/min
Ti-1a-2	Ti-1a	0,0728	---	---	---	miscelato 0,1g NTP con 0,0728g glucosio, agitati in turbola per 24h con 0,25cc di H_2O
				750	10	cottura della miscela Ti-1a-2. rampa 2°C/min (SP800°C)
Ti-2	2	---	150	205	24	**preparato 150cc in autoclave da 200cc**
Ti-2a	Ti-2	---	---	700	4	700°C, 2°C/min x 4h
Ti-2a-1	Ti-2a (0,14262g)	0,20509	300	80	---	miscelato 0,14g NTP con 0,205g glucosio, portati a 500mL, scaldati a 80°C (Sol gel)
				750	8	cottura Sol gel Ti-2a-1, rampa 2°C/min (SP 780°C)
Ti-2a-2	Ti-2a (0,14209g)	0,20485	---	---	---	miscelato 0,14g NTP con 0,204g glucosio, agitati in turbola per 24h con 0,30cc H_2O
					8	Cottura miscela Ti-2a-2 (SP780°C) rampa 2°C/min
Ti-5	5		**75**			
Ti-5-1	Ti-5	1,46593	25	205	24	Idrotermale con 25cc
Ti-5a-1				730	4	730°C 2°C/min x 4h
Ti-6	Ti-5	0,97757	25	205	24	Idrotermale con 25cc
Ti-6a				730	4	730°C 2°C/min x 4h
Ti-7	Ti-5	0,488		205	24	Idrotermale con 25cc
Ti-7a				730	4	730°C 2°C/min x 4h. **9% SiO_2 come inquinante.**
Ti-8	Ti-5	0,244		205	24	**preparati 75CC**
Ti-8a				730	4	730°C 2°C/min x 4h
Ti-9	**3**		75			**Preparati 75cc**
Ti-12	**Ti-9**		25	205	24	
Ti-12a	**Ti-9 (0,3125g)**	0,2178		730	10	**miscelato solido Ti-9 con glucosio. In mortaio con 1-2cc H_2O/EtOH. Essiccato a 60°C e cotto in Ar a 730°C x 10h presenta fasi non note e poco materiale attivo**

Come riportato in tabella, sono stati impiegati sia diversi rapporti in peso tra il materiale attivo e il glucosio, sia diverse tecniche di "miscelazione".

Riassumendo, con la tecnica sol-gel sono stati realizzati i provini Ti1a-1 e Ti2a-1, con la miscelazione meccanica in turbula i provini Ti1a-2 e Ti2a-2, con la sintesi in situ i provini Ti5a, Ti6a, Ti7a, Ti8a e con la tecnica di miscelazione in mortaio il provino Ti12a. La numerazione dei test è legata ad una sequenza temporale e non legata alla tipologia dei test svolti.

4.2 Test di ibridizzazione con Acido citrico

Di seguito nella **Tabella 4.3** sono riportate le condizioni sperimentali adottate per i test eseguiti con l'acido citrico come fonte di carbonio per il processo di ibridizzazione.

Tabella 4.3: test condotti con acido citrico come fonte di carbonio

TEST	Miscela solida Componente	Acido citrico	Vol. sol.	T	Time	commento
(n)		(g)	(ml)	(°C)	(h)	
Ti-3	3	---	75	205	24	**preparate 3 autoclavi da 25cc**
Ti-3a	Ti-3	---	---	730	4	730°C, 2°C/min x 4h. Raccolto circa 0,8g
Ti-3a-1	Ti-3a (0,2010g)	0,0622	250	65		formazione sol-gel (circa 250mLt)
				750	4	cottura della miscela Ti-3a-1. rampa 2°C/min (SP780°C)
Ti-3a-2	Ti-3a (0,20128g)	0,12400	250	65		formazione sol-gel (circa 250mLt)
				750	6	cottura della miscela Ti-3a-2. rampa 2°C/min (SP780°C)
Ti-3a-3	Ti-3a (0,20234g)	0,44685	250	65		formazione sol-gel (circa 250mLt)
				750	6	cottura della miscela Ti-3a-3. rampa 2°C/min (SP780°C)
Ti-9	3	---	75	250	24	**preparati 75cc**
Ti-9a	**Ti-9 (1,18g)**	2,57		730	6	**miscelato solido Ti-9 con acido citrico. In mortaio con 1-2cc H_2O/EtOH. Essiccato a 60°C e cotto in Ar a 730°C x 6h**
Ti-10a	**Ti-9 (0,38345g)**	0,61472		730	6	**miscelato solido Ti-9 con acido citrico. In mortaio con 1-2cc H2O/EtOH. Essiccato a 60°C e cotto in Ar a 730°C x 6h**
Ti-11a	**Ti-9 (0,5417g)**	0,58290		730	6	**miscelato solido Ti-9 con acido citrico. In mortaio con 1-2cc H_2O/EtOH. Essiccato a 60°C e cotto in Ar a 730°C x 6h**
Ti-19	**Ti-1a (0.10043g)**	0,48358		730	10	Ti-1a miscelato in mortaio con acido citrico e 1-3cc H_2O/EtOH. Asciugato a 60°C e trattato a 730°C per 10h (2°C/min)
Ti-26	5		75	205	24	Impiegato reattore da 90cc
Ti-26a	Ti-26			730	5	730°C x 5h 2°C/min.
Ti-31	Ti-26a (0,20241g)	0,5605	500	65		sol -gel Ti16a in 500cc H_2O a 65°C
Ti-31a	**Ti-31**			730	10	trattamento a 730°C x 10h, 2°C/min
Ti-32	Ti-16a (0,20052g)	0,64016	500	65		Sol-gel Ti16a in 500cc H_2O a 65°C

TEST	Miscela solida Componente	Acido citrico	Vol. sol.	T	Time	commento
(n)		(g)	(ml)	(°C)	(h)	
Ti-32a	Ti-32			730	10	trattamento a 730°C x 10h, 2°C/min realizzati due elettrodi con e senza aggiunta di CNF
Ti-34	ti-26a (0,20019g)	0,78115	300	65		Sol-gel Ti16a in 500cc H_2O a 65°C
Ti-34a	Ti-34			730	10	trattamento a 730°C x 10h, 2°C/min realizzati due elettrodi con e senza aggiunta di CNF
Ti-35	ti-26a (0,20037g)	0,64051	400	65		Sol-gel Ti16a in 400cc H_2O a 65°C
Ti-35a	Ti-35			730	10	trattamento a 730°C x 10h, 2°C/min realizzati elettrodi con aggiunta di CNF, AC e CNT

Come riportato nella tabella, i test sono stati svolti essenzialmente miscelando mediante tecnica sol-gel l'acido citrico con il materiale elettrodico puro o amalgamandoli manualmente in mortaio. Nella colonna dei commenti vengono riportate le diverse azioni utilizzate. Dalla tabella si osserva che i materiali ibridizzati ottenuti dai provini Ti32a, Ti34a e Ti35a sono stati utilizzati con ulteriori aggiunte di divere tipologie di materiali carboniosi nella fase di realizzazione degli elettrodi.

4.3 Test di ibridizzazione con Polianilina

La **Tabella 4.4** riporta le condizioni sperimentali nelle quali si sono svolti i test di ibridizzazione dell'NTP con anilina; il processo prevede la formazione della polianilina in ambiente fortemente acido operando con una sospensione di NTP. La procedura adottata per la reazione di polimerizzazione è analoga a quella riportata in 3.2.3. I test sono stati condotti operando con differenti rapporti NTP/anilina.

Tabella 4.4: Condizioni sperimentali adottate per l'ibridizzazione con anilina

TEST	Miscela solida Componente	Anilina	commento
(n)		(mL)	
Ti-25	Ti-1a (0.4987g)	0,125	realizzato elettrodo con e senza aggiunta di CC
Ti-27	Ti-26a (0,25924g)	0,125	realizzato un elettrodo senza aggiunta di CC. Lavaggi eseguiti con HCl, H_2O e acetone
Ti-28	Ti-26a (0.25065g)	0,195	realizzato un elettrodo senza aggiunta di CC. Lavaggi eseguiti con HCl, H_2O e acetone
Ti-29	Ti-26a (0,25096g)	0,0625	realizzato un elettrodo senza aggiunta di CC. Lavaggi eseguiti con HCl, H_2O e acetone. Campione analogo al Ti-25.
Ti-30	Ti-26a (0.50133g)	0,125	realizzato un elettrodo senza aggiunta di CC. Lavaggi eseguiti con HCl, H_2O e acetone. Campione analogo al Ti-25. **mostra una colorazione verde**
Ti-33	Ti-26a (0,25074g)	0,0625	Lavaggi eseguiti con HCl e acetone. Campione analogo al Ti-25.

4.4 Test di deposizione dell'NTP su Tessuti carboniosi

I test di ibridizzazione eseguiti con l'impiego di stoffe carboniose sono riportati in ***Tabella 4.5***. Si riferiscono al processo di ibridizzazione effettuato direttamente durante la sintesi del NTP, come riportato al paragrafo 3.3.1. Come si osserva i test sono stati condotti utilizzando tre diverse tipologie di tessuto denominati: DOE-SUQ1 (Ts1), DOE-SUQ2 (Ts2) e J (Ts3). I materiali si differenziano tra loro per le seguenti caratteristiche:

- Formato del tessuto
- Attivazione superficiale.

Come riportato nel paragrafo 3.3.1 i tessuti DOE-SUQ1 (Ts1) e DOE-SUQ2 (Ts2) sono stati sottoposti ad un processo di attivazione superficiale e si differenziano tra loro solo per la tipologia di intreccio delle fibre; il tessuto J (Ts3) è stato solo sottoposto ad un trattamento termico, in atmosfera inerte, per la trasformazione del cotone, componente originale del tessuto, in fibra carboniosa. Tutti i test sono stati condotti utilizzando il processo di sintesi dell'NTP di tipo idrotermale; il numero riportato nella colonna "miscela solida" si riferisce alla miscela di prova utilizzata per il processo di sintesi della specie NTP

Tabella 4.5: test di ibridizzazione condotti con tessuti di origine grafitica.

TEST	Miscela solida Componente	Tessuto	Vol. sol.	T	Time	commento
(n)		(g)	(ml)	(°C)	(h)	
Ti-9	3	---	75			preparate 75cc
Ts1-1	Ti-9	DOE-SUQ1 (0,00468g)	20	205	24	autoclave da 25ml
Ts1-1a	Ts1-1			730	6	730°C x 6h
Ts2-1	Ti-9	DOE-SUQ2 (0,00396g)	20	205	24	autoclave da 25ml
Ts2-1a	Ts2-1			730	6	730°C x 6h
Ts3-1	Ti-9	J (0,00508g)	20	205	24	autoclave da 25ml
Ts3-1a	Ts3-1			730	6	730°C x 6h
Ti-9	3	---	75			preparate 75cc
Ts1-2	Ti-9	DOE-SUQ1 (0,00610g)	20	205	96	autoclave da 25ml
Ts1-2a	Ts1-2			730	6 +10	730°C x 6h eseguito un secondo trattamento termico a 730°C x 10h materiale amorfo
Ts2-2	Ti-9	DOE-SUQ2 (0,00840g)	20	205	96	autoclave da 25ml
Ts2-2a	Ts2-2			730	6 +10	730°C x 6h eseguito un secondo trattamento termico a 730°C x 10h materiale amorfo
Ts3-2	Ti-9	J (0,00737g)	20	205	96	autoclave da 25ml
Ts3-2a	Ts3-2			730	6 +10	730°C x 6h eseguito un secondo trattamento termico a 730°C x 10h materiale amorfo

TEST	Miscela solida Componente	Tessuto	Vol. sol.	T	Time	commento
(n)		(g)	(ml)	(°C)	(h)	
Ti-9	3	---	75			**preparate 75cc**
Ts1-3	**Ti-9**	**DOE-SUQ1 (0,00917g)**	20	205	48	**autoclave da 25ml**
Ts1-3a	**Ts1-1**			730	6 + 10	**730°C x 6h eseguito un secondo trattamento termico a 730°C x 10h materiale amorfo**
Ts2-3	**Ti-9**	**DOE-SUQ2 (0,00657g)**	20	205	48	**autoclave da 25ml**
Ts2-3a	**Ts2-1**			730	6 + 10	**730°C x 6h eseguito un secondo trattamento termico a 730°C x 10h materiale amorfo**
Ts3-3	**Ti-9**	**J (0,00514g)**	20	205	48	**autoclave da 25ml**
Ts3-3a	**Ts3-1**			730	6 + 10	**730°C x 6h eseguito un secondo trattamento termico a 730°C x 10h materiale amorfo**
Ts1-4	4	DOE-1 (0,00442)	25	205	96	autoclave 3 25ml
Ts1-4a				730	10	**trattato a 730°C x10h 2°C/min**
Ts2-4	4	DOE-2 (0,00261)	25	205	96	autoclave 3 25ml
Ts2-4a				730	10	**trattato a 730°C x10h 2°C/min**
Ts3-4	4	J (0,011892)	25	205	96	autoclave 3 25ml
Ts3-4a				730	10	**trattato a 730°C x10h 2°C/min**
Ts1-5	4	DOE-1 (0,00800)	25	205	48	autoclave 1 25ml
Ts1-5a				730	10	**trattato a 730°C x10h 2°C/min**
Ts2-5	4	DOE-2 (0,00486)	25	205	48	autoclave 2 25ml
Ts2-5a				730	10	**trattato a 730°C x10h 2°C/min**
Ts3-5	4	J (0,00157)	25	205	48	autoclave 2 25ml
Ts3-5a				730	10	**trattato a 730°C x10h 2°C/min**
Ts1-6	4	DOE-SUQ1 A=0,00737 B=0,00628 C=0,00391	25	205	24	autoclave 1da 25mL
Ts1-6a		DOE-SUQ1 A=0,00698 B=0,00547 C=0,00369		730	10	trattato a 730°C x10h 2°C/min
Ts2-6	4	DOE-SUQ2 A=0,00632	25	205	24	autoclave 2da 25mL

TEST	Miscela solida Componente	Tessuto	Vol. sol.	T	Time	commento
(n)		(g)	(ml)	(°C)	(h)	
		B=0,00221 C=0,00145				
Ts2-6a		DOE-SUQ2 A=0,00607 B=0,00212 C=0,00124		730	10	trattato a 730°C x10h 2°C/min
Ts3-6	4	J A=0,00315 B=0,00145 C=0,00113	25	205	24	autoclave 3 da 25mL
Ts3-6a		J A=0,00224 B=0,00127 C=0,00099		730	10	trattato a 730°C x10h 2°C/min
Ts1-7	4	DOE-SUQ1 A=0,00753 B=0,00227 C=0,00433	25	205	48	autoclave 1 da 25ml
Ts1-7a	Tis1-7	A=0,00666 B= 0,00212 C= 0,00389		730		trattato a 730°C x10h 2°C/min
Ts2-7	4	DOE-SUQ2 A=0,00567 B=0,00176 C=0,00185	25	205	48	autoclave 2 da 25mL
Ts2-7a	Ts2-7	A=0,00505 B= 0,00175 C= 0,00172		730		trattato a 730°C x10h 2°C/min
Ts3-7	4	J A=0,00126 B=0,00048 C=0,00061	25	205		autoclave 3 da 25mL.
Ts1-8	4	DOE-SUQ1 A=0,00369 B=0,00388	25	205	24	autoclave 1 da 25mL
Ts1-8a		DOE-SUQ1 A=0,00300 B=0,00407		730	10	
Ts2-8	4	DOE-SUQ2 A=0,00549 B=0,00259	25	205	24	autoclave 2 da 25mL
Ts2-8a		DOE-SUQ2 A=0,00557 B=0,00257		730	10	

Come si osserva dalla tabella, i test di ibridizzazione con le tele grafitiche sono stati tutti eseguiti aggiungendo uno o più pezzetti di stoffa alla sospensione dei precursori per la sintesi dell'NTP posta all'interno dell'autoclave di teflon. I test sono stati condotti a temperatura costante di circa 205 °C e si differenziano tra loro per i tempi di contatto utilizzati; in particolare si è operato con tempi di 24, 48 e 96 ore. I materiali raccolti (Ts1-n, Ts2-n e Ts3-n) sono poi stati sottoposti ad un successivo trattamento termico di ricristallizzazione del materiale elettrodico formatosi sulla superficie della stoffa operando per 10 ore a circa 730°C (Ts1-na, Ts2-na e Ts3-na) in atmosfera inerte di Ar.

4.5 Test di ibridizzazione con carbonio da fonte inorganica

La **Tabella 4.6** riporta il test eseguito per la sintesi e ibridizzazione diretta dell'NTP con carbonio da fonte inorganica; come si osserva è stato svolto un solo test miscelando due diverse fonti di carbonio: *conductive carbon* (CC) e *carbon nano fiber* (CNF), in quantità analoghe ed impiegando la tecnica di sintesi allo stato solido riportata nel capitolo 3.3.2. Non sono stati eseguiti ulteriori test in quanto nell'annualità precedente [4] era stata svolta una serie di prove sperimentali di ibridizzazione impiegando queste tipologie di carbonio durante la sintesi idrotermale del materiale elettrodico; i test svolti non avevano fornito dati confortanti in termini di prestazioni del materiale, pertanto, si è deciso di non ripetere questa tipologia di prove.

Tabella 4.6: test con Carbonio fa fonte inorganica

TEST	**Miscela solida Componente**	**CC/CNF**	T	Time	commento
(n)			(°C)	(h)	
Ti-23	7	CNF 5%+CC 5% (0,045g + 0,045g)			Miscela solida 7 macinata per 10h (90 cicli) 300RPM.
Ti-23a	Ti-23	---	950	12	SP1=950°C 0,2°C/min x 12h - SP2=25°C 10°C/min. in Ar. Trattato in ultrasuoni con H_2O/EtOH

5 - RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati sperimentali di seguito riportati sono stati suddivisi in funzione delle diverse fonti di carbonio impiegate nella sperimentazione.

5.1 Caratterizzazione dei materiali sintetizzati

Tutti i materiali sintetizzati, sia ibridizzati che puri, sono stati sottoposti ad una serie di caratterizzazioni chimico fisiche. Inizialmente, i materiali vengono sottoposti ad una analisi XRD; questo consente di poter determinare le diverse specie cristalline presenti e, tramite l'elaborazione matematica degli spettri di diffrazione secondo il metodo Reitveld, è possibile determinare una analisi semi quantitativa dei diversi componenti che sono presenti nelle polveri del materiale sintetizzato. La **Figura 5.1** e la **Figura 5.2** riportano, a titolo di esempio, gli spettri XRD rispettivamente del provino Ti1a non sottoposto ad ibridizzazione e delle polveri del provino Ti1a-1 ibridizzato con glucosio.

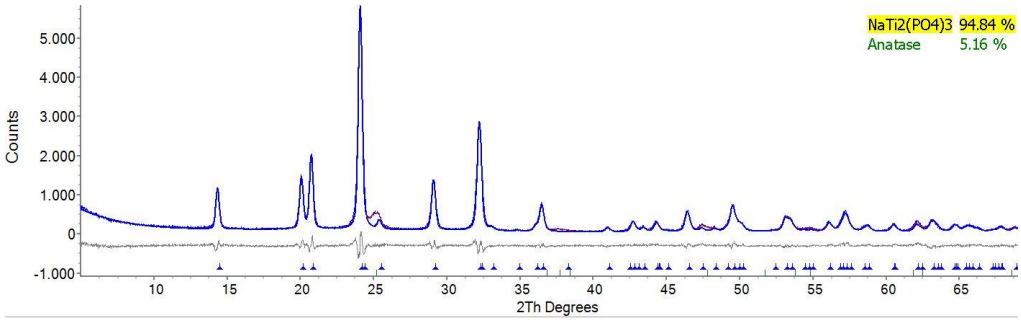


Figura 5.1: spettro XRD del campione Ti1a non ibridizzato

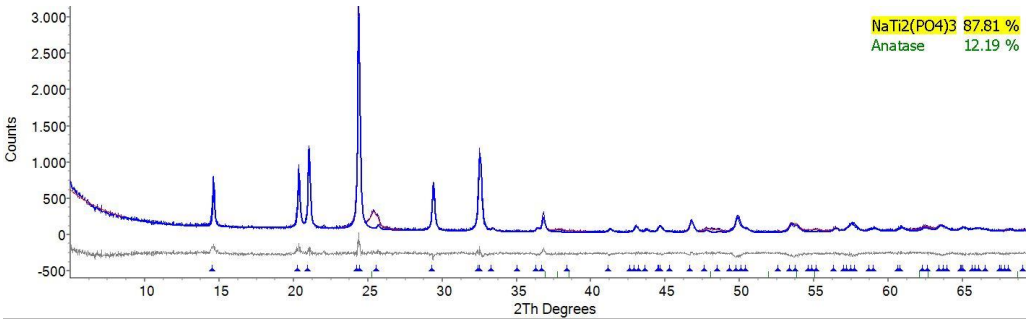
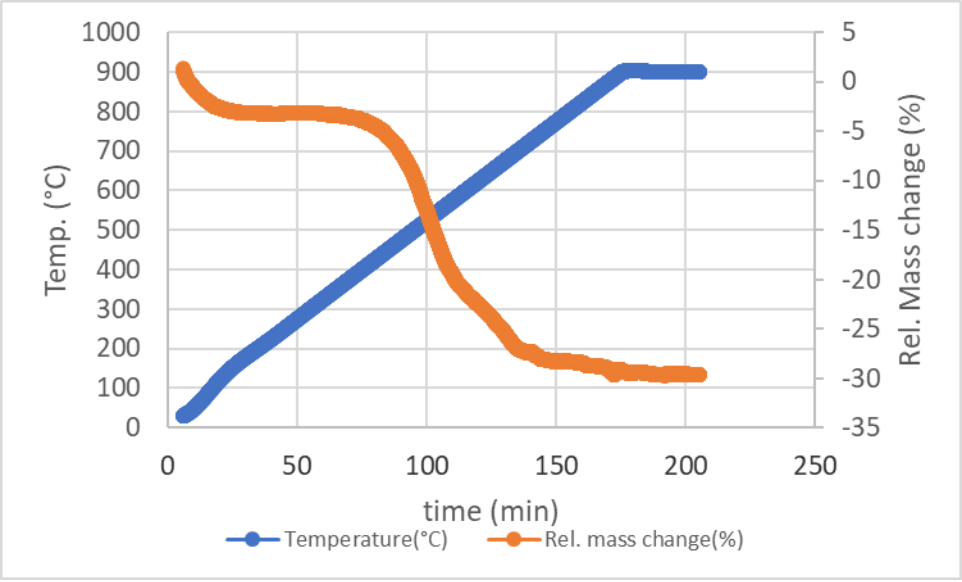


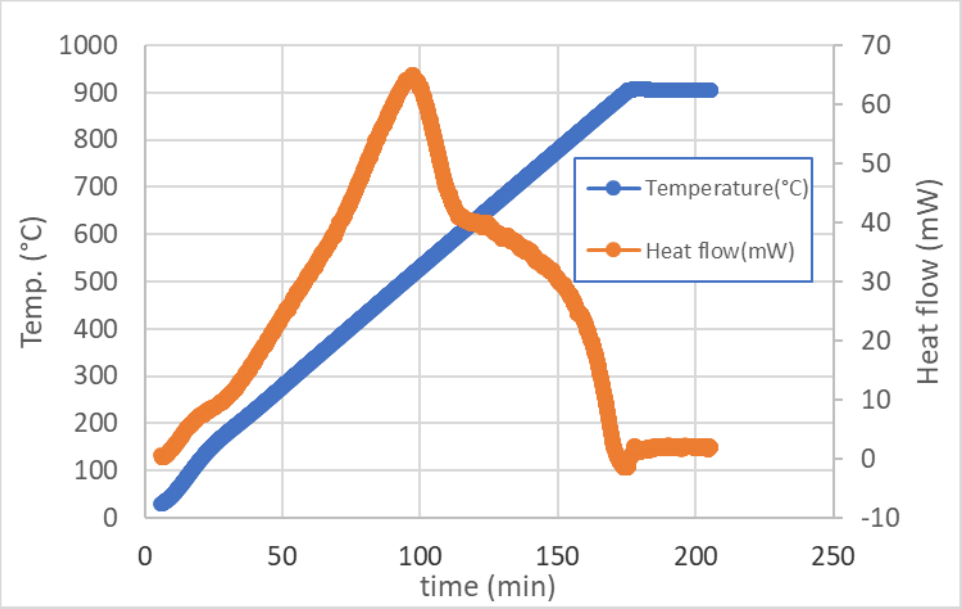
Figura 5.2: spettro XRD del campione Ti1a-1 ibridizzato con glucosio

Nelle **Figura 5.1** e la **Figura 5.2** è stato riportato anche il tenore delle diverse specie presenti secondo l'analisi Reitveld degli spettri. Come si osserva in **Figura 5.2**, pur essendo il materiale sottoposto ad un processo di ibridizzazione, non viene rilevato il picco del "C"; infatti, la morfologia del carbonio ottenuto non è cristallina e pertanto non è osservabile tramite gli spettri XRD. La determinazione del contenuto di carbonio, conseguente al processo di ibridizzazione, richiede lo svolgimento di misure di termogravimetria (TGA) in aria. Le misure di TGA vengono eseguite su una porzione nota di polvere del materiale che viene sottoposta ad un riscaldamento controllato in aria; in condizioni di temperature superiori a 500°C si ha la combustione completa del carbonio presente che scompare in forma di CO_2 con conseguente riduzione di peso del materiale dalla quale è possibile stimare il tenore iniziale di carbonio presente. La **Figura 5.3a** riporta a titolo di esempio l'andamento della perdita di peso (analisi TGA) del materiale in funzione

del tempo durante la fase di riscaldamento (5°C/min) delle polveri, mentre la **Figura 5.3b** riporta l'energia scambiata durante il processo (analisi termica differenziale – DSC). Le figure evidenziano che la perdita di peso, per effetto del processo di combustione della grafite si verifica a circa 550°C.



a)

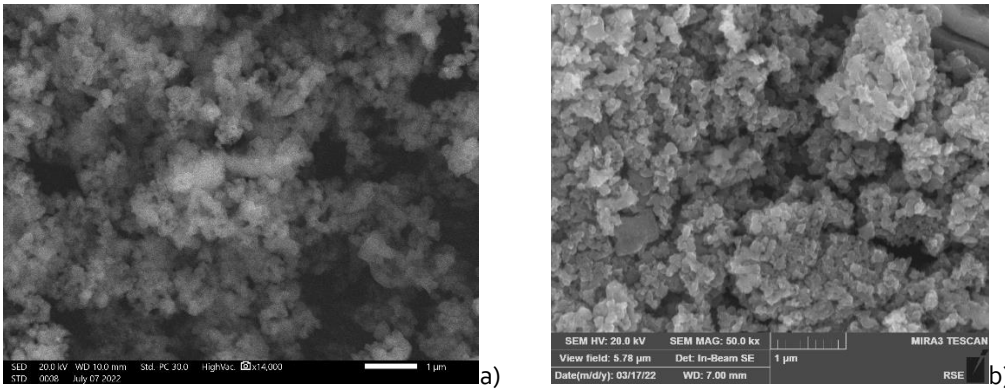


b)

Figura 5.3: Analisi TGA (a) e DSC (b) eseguite in aria con una rampa di 5°C/min del campione Ti1a-1

I campioni sintetizzati che presentano un tenore, espresso come percentuale in peso, di materiale attivo almeno del 90% vengono sottoposti ad una analisi morfologica, tramite osservazioni al SEM. La **Figura 5.4** riporta la morfologia dell'NTP puro (Ti1a) e dello stesso materiale sottoposto ad ibridizzazione (Ti1a-1). La figura non mostra evidenti variazioni di morfologia tra il campione puro e quello sottoposto ad ibridizzazione. Il processo di ibridizzazione non sembra infatti avere particolare influenza sulla morfologia del materiale sintetizzato; pur sottoponendo il materiale ad

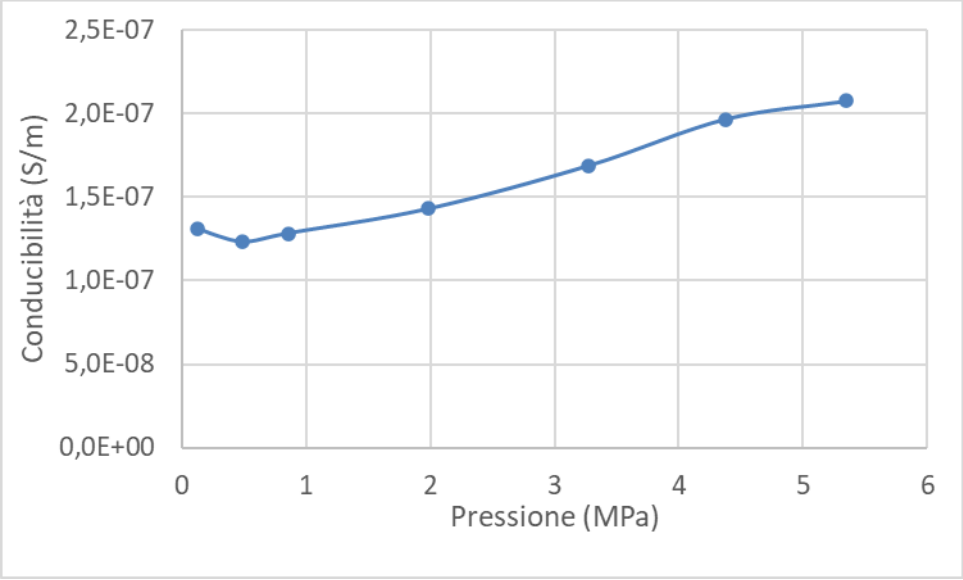
un processo di ricottura del tutto simile alla ricristallizzazione dello stesso, non si evidenziano particolari fenomeni di ristrutturazione dei cristalli precedentemente prodotti.



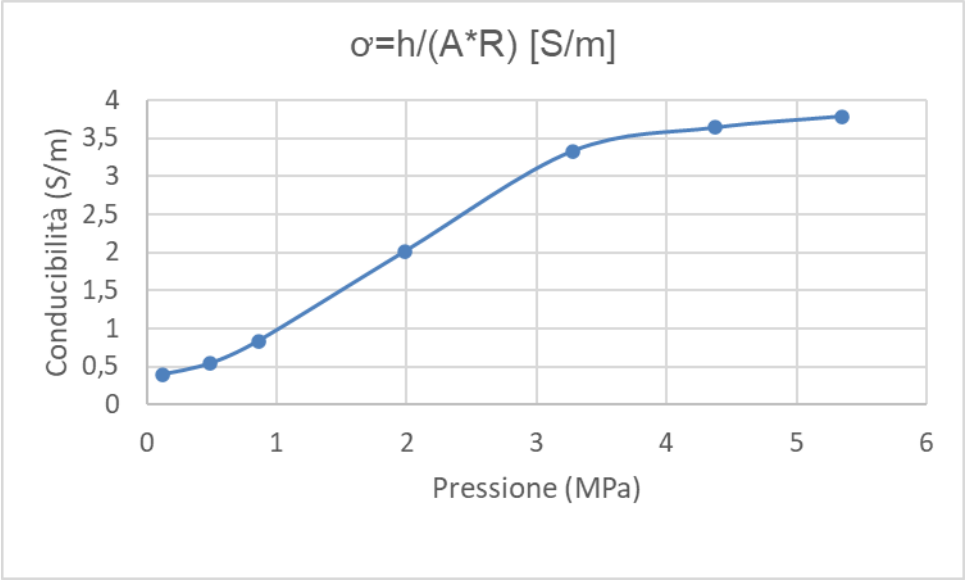
a) b)

Figura 5.4: osservazioni SEM del campione Tia (a) e Ti1a-1 (b)

Una ulteriore analisi di caratterizzazione del materiale ibridizzato è la determinazione della conducibilità elettronica delle polveri prodotte; la misura viene eseguita secondo quanto riportato in [3] .



a)



b)

Figura 5.5: Misura di conducibilità (S/m) in funzione della pressione (Mpa) applicata per i provini Ti1a (a) e Ti1a-1 (b)

La **Figura 5.5** riporta, a titolo di esempio, le misure di conducibilità del materiale puro (Ti1a particolare "a") e del materiale ibridizzato (Ti1a-1 particolare "b"); risulta evidente come la presenza di materiale carbonioso provochi un evidente aumento della conducibilità elettronica dello stesso, mentre il materiale puro mostra una conducibilità elettronica estremamente bassa e tale da non permettere l'evoluzione dei processi di ossidoriduzione che lo caratterizzano come materiale elettrodico.
Infine, solo i materiali ibridizzati che hanno mostrato le migliori caratteristiche vengono impiegati per la realizzazione degli elettrodi e poi sottoposti ad una caratterizzazione elettrochimica secondo quanto riportato in [4]. In particolare, sono stati realizzati degli elettrodi con una superficie attiva di circa 1 cm^2 posti su un supporto di grafite densa e la parte non attiva è stata rivestita con uno strato di vernice non conduttiva (vedi **Figura 5.6**).

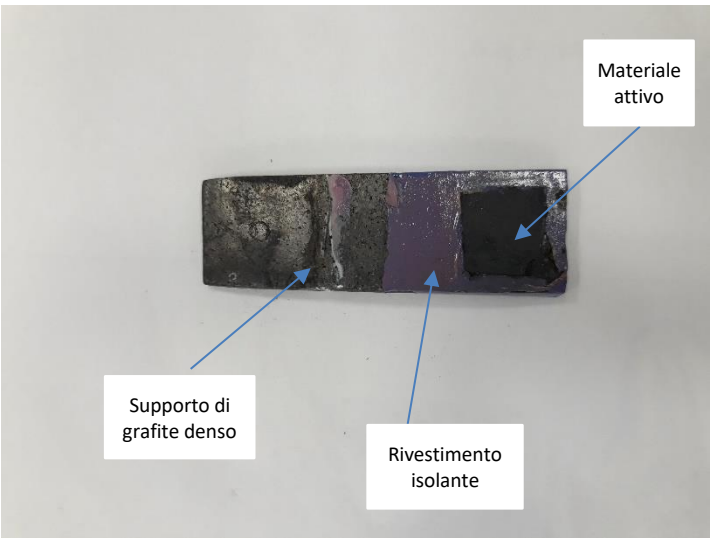


Figura 5.6: elettrodo impiegato per i test di caratterizzazione elettrochimica

Le misure elettrochimiche sono state eseguite operando a temperatura ambiente ed impiegando come soluzione elettrolitica una soluzione di Na_2SO_4 ad una concentrazione di 1 moli/l; i test sono stati condotti operando in leggero flusso di azoto. Le misure sono state eseguite impiegando una cella a tre elettrodi (vedi **Figura 5.7**); questo consente di poter eseguire delle misure di voltammetria ciclica (CV) e misure di polarizzazione a diverse densità di corrente (GCPL).

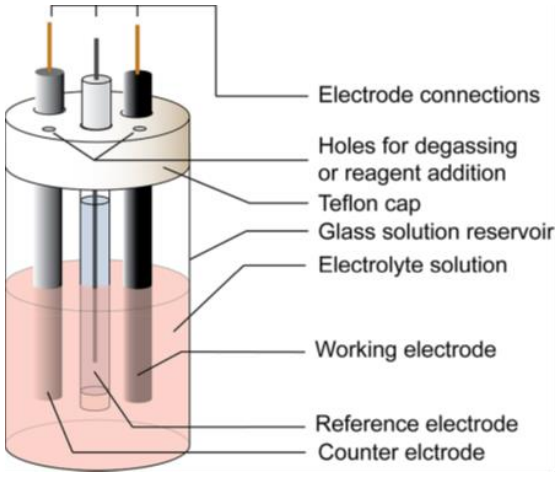


Figura 5.7: esempio di cella elettrochimica a tre elettrodi

5.2 Risultati test di ibridizzazione con Glucosio

Di seguito sono riportati i risultati dei test di caratterizzazione dei materiali ibridizzati con glucosio; la **Tabella 5.1** riporta per i diversi materiali sottoposti ad ibridizzazione con glucosio i valori di conducibilità elettronica, le percentuali di carbonio presente, determinate con la tecnica TGA, e le diverse specie cristalline determinate dall'analisi degli spettri XRD sopposti ad una elaborazione matematica secondo il metodo Reitveld che consente una stima semi quantitativa delle diverse specie cristalline individuate.

Tabella 5.1: Misure di conducibilità elettrronica, analisi TGA e XRD dei materiali ibridizzati con glucosio.

TEST	Cond.	"C" TGA	TiO_2	TiP_2O_7	$NaTi_2(PO_4)_3$ NTP	SiO_2 o vari
(n)	(S/m)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ti-1						
Ti-1a	2,07E-07		5,2		94.8	
Ti-1a-1	3,79	24,8	12.2		87.8	
Ti-1a-2	2,08	20,8	12.2		87.8	
Ti-2						
Ti-2a			2	3	95	
Ti-2a-1	32,9	32,56	2,9	0,6	96,5	
Ti-2a-2	14,95	27,66	3,4	1,4	95,2	

TEST	Cond.	"C" TGA	TiO_2	TiP_2O_7	$NaTi_2(PO_4)_3$ NTP	SiO_2 o vari
(n)	(S/m)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ti-5			5		95	
Ti-5-1						
Ti-5a-1	1,06E-06					
Ti-6						
Ti-6a	7,42E-07					
Ti-7						
Ti-7a	0,36	2,28-7,1	6		85	9
Ti-8						
Ti-8a	5,62	20,24-27,25	3		97	
Ti-12a	3,2		16		15	69

Tra quelli riportati in tabella, sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrochimica i materiali elettrodici che all'analisi degli spettri XRD presentano un tenore di NTP ($NaTi_2(PO_4)_3$) dell'ordine del 90% e sono caratterizzati da un valore di conducibilità elettronica non inferiore a 10^{-2}S/m. Le percentuali delle diverse specie, essendo state determinate con tecniche differenti (TGA e XRD), devono essere opportunamente corrette. I materiali elettrodici utilizzati per lo svolgimento dei test di caratterizzazione elettrochimica sono quelli evidenziati con la casella ("Test") di colorazione ocra. Il dato anomalo espresso dalle analisi del provino Ti-7a è stato determinato da un fenomeno di inquinamento da SiO2. Durante la rimozione del crogiolo, a seguito del trattamento termico di ricristallizzazione, si è verificato uno sversamento del materiale elettrodico e il suo recupero è stato accompagnato da un effetto di inquinamento del materiale. Il provino Ti1a è stato utilizzato come elettrodo di riferimento del materiale elettrodico non sottoposto a ibridizzazione; si osserva infatti un elevato tenore di NTP, ma la conducibilità elettronica mostra valori molto bassi.

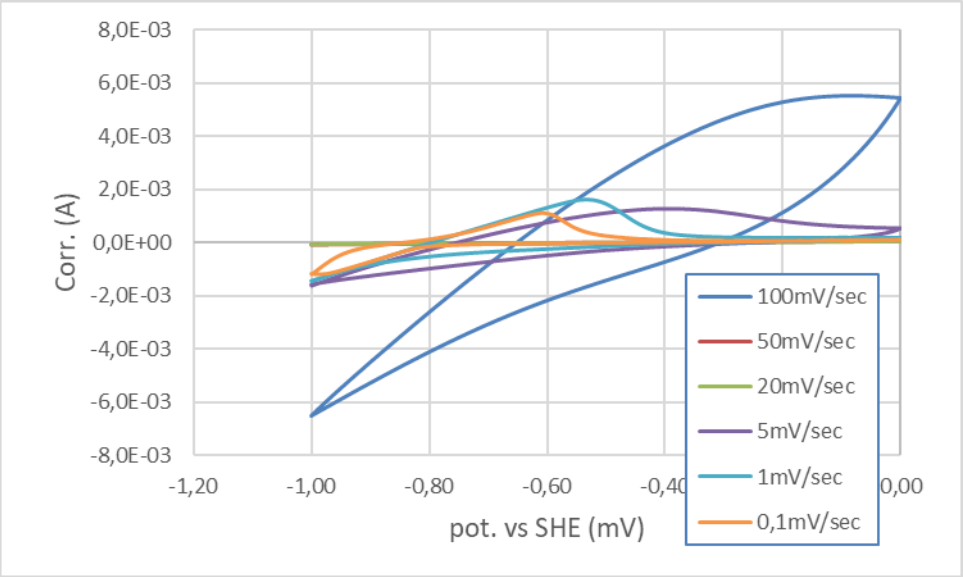


Figura 5.8: Misure di CV del provino Ti1a

La **Figura 5.8** riporta l'andamento del potenziale (vs *Standard hydrogen electrode* - SHE) e della corrente acquisita nel corso dei test di voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione del potenziale; le misure sono eseguite in un range di potenziale compreso tra 0 e -1,0Volt. Come si osserva dalla figura i picchi di ossidoriduzione del titanio (già evidenziati in [4]) sono visibili solo a basse velocità di scansione (0,1-1 mV/sec), mentre alle più alte velocità il materiale mostra un comportamento puramente faradico, evidenziato dalla caratteristica forma della curva.

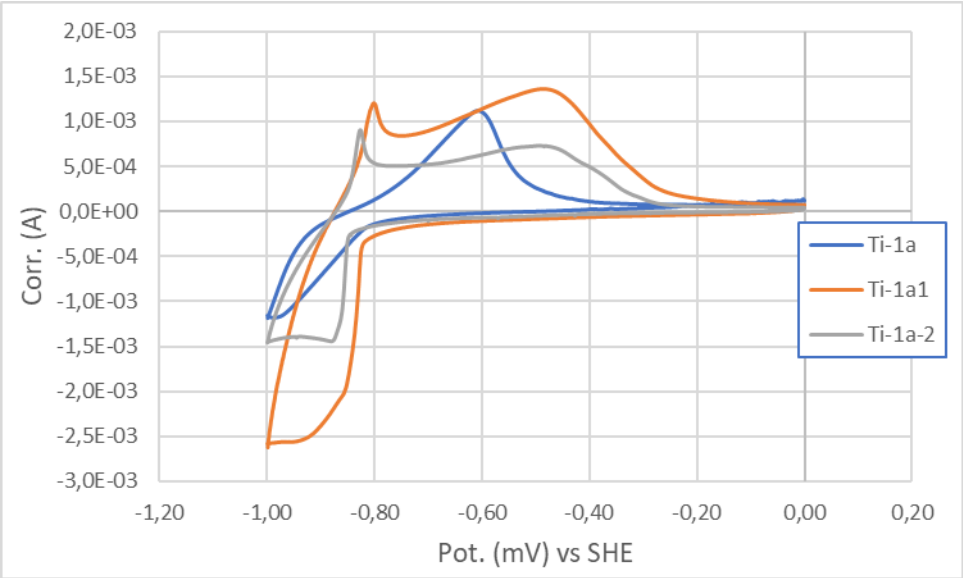


Figura 5.9: confronto misure di CV a 0,1mV/sec dei campioni Ti1a, Ti1a-1 e Ti1a-2

In **Figura 5.9** vengono posti a confronto le curve di CV eseguite a 0,1mV/sec con il materiale non ibridizzato (Ti1a) e quelli ibridizzati con glucosio (Ti1a-1 con tenore di C 25% e Ti1a-2 con tenore di C 21%); dalla figura si osserva come i picchi di ossidazione per i materiali ibridizzati subiscano uno spostamento verso valori di potenziale più bassi rispetto ai valori registrati con il materiale puro. Inoltre, le forme delle curve si mostrano molto confuse e di difficile interpretazione. Non si osservano particolari differenze in funzione del metodo di ibridizzazione impiegato.

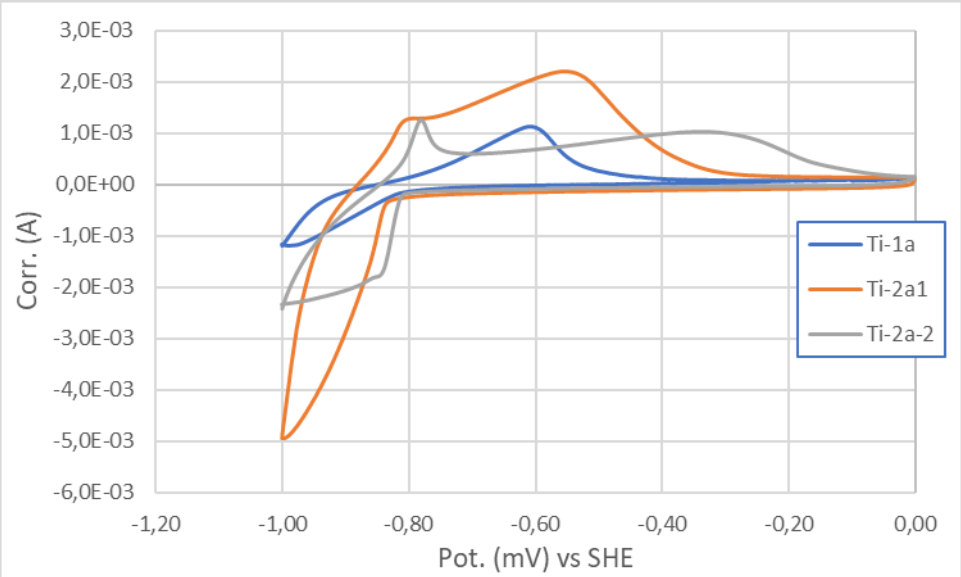


Figura 5.10: Confronto misure di CV a 0,1mV/sec dei campioni Ti1a, Ti2a-1 e Ti2a-2

La **Figura 5.10** riporta il confronto delle curve di CV eseguite a 0,1mV/sec con il materiale non ibridizzato (Ti1a) e quelli ibridizzati aumentando il tenore di glucosio miscelato con l'NTP puro (Ti2a-1 con tenore di C 33% e Ti2a-2 con tenore di C 28%). Le curve mostrano andamenti del tutto simili a quelli mostrati in precedenza per i provini con minor tenore di glucosio. Non si evidenzia un particolare effetto associato al tenore di glucosio o alla tecnica impiegata per l'ibridizzazione. Su tutti i materiali sono stati comunque eseguiti i test di carica e scarica.

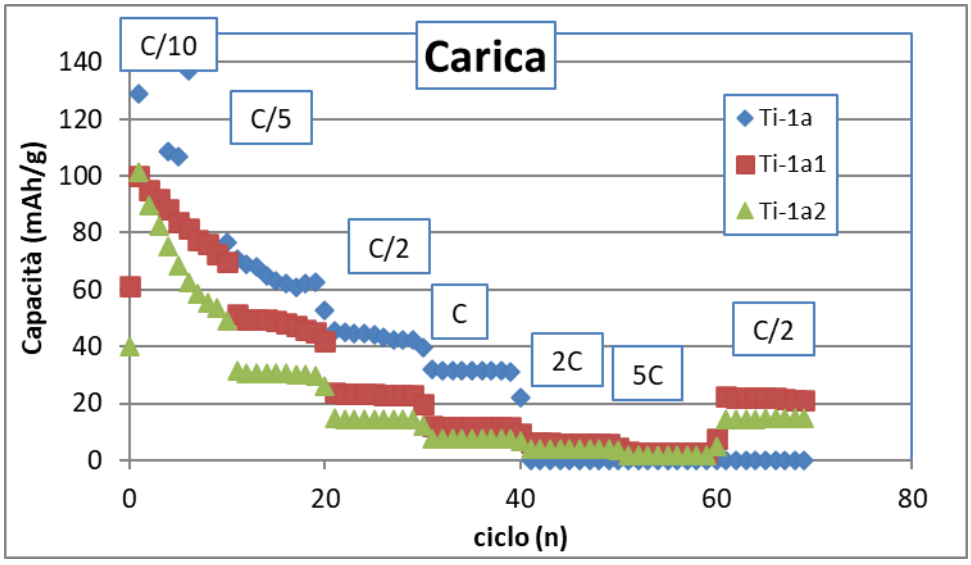


Figura 5.11: Misure di GCPL dei campioni Ti1a, Ti1a-1 e Ti1a-2

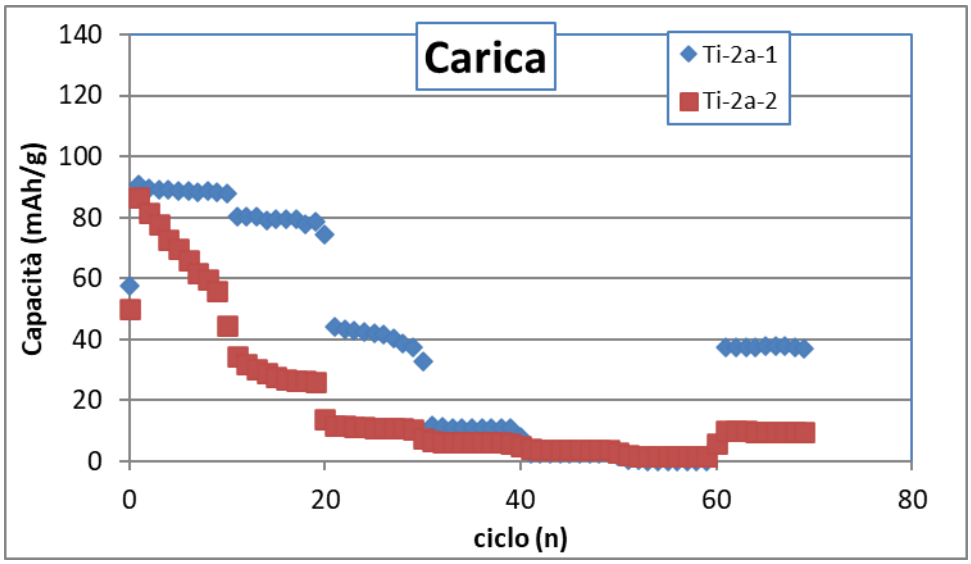


Figura 5.12: Misure di GCPL dei campioni Ti2a-1 e Ti2a-2

La **Figura 5.11** e la **Figura 5.12** riportano le misure di capacità dei differenti provini per le diverse velocità di carica. In entrambi i materiali sintetizzati la risposta in termini di capacità risulta apprezzabile solo alle basse velocità (C/10 e C/5) mentre è molto bassa a velocità superiori. Come per i test CV, non si evidenziano sostanziali effetti associati al tenore di glucosio utilizzato e alla tecnica impiegata in fase di miscelazione tra i due componenti.

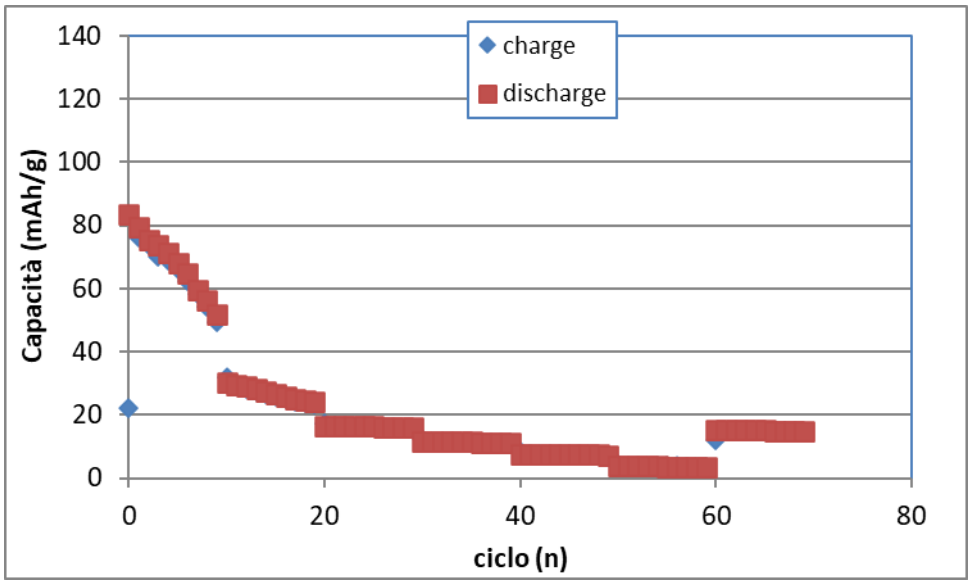


Figura 5.13: Misure di GCPL del provino Ti8a

La **Figura 5.13** riporta le curve di carica e scarica del provino Ti8a; come per i materiali precedenti la capacità del materiale subisce una drastica riduzione già a velocità di polarizzazione di C/2 rendendo il materiale ottenuto scarsamente applicabile per la realizzazione di batterie agli ioni sodio in ambiente acquoso ed accoppiato con il materiale catodico denominato NMO.

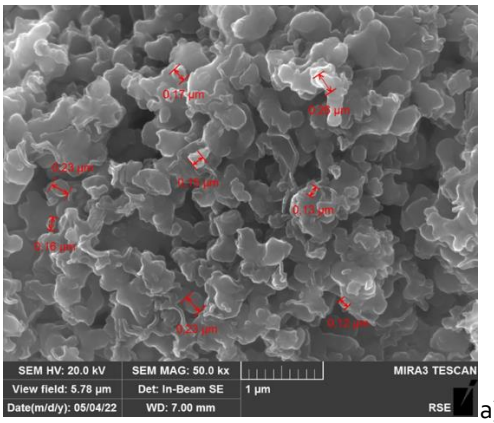
5.3 Risultati dei test di ibridizzazione con Acido citrico

In Tabella 5.2: Test di caratterizzazione dell'NTP ibridizzato con acido citrico.Tabella 5.2 sono riassunti i dati caratteristici dei diversi materiali ibridizzati e in particolare sono stati riportati i dati ottenuti dall'analisi dei dati di conducibilità elettronica, espressi in S/m, e le percentuali in peso delle diverse specie presenti determinate attraverso misure XRD e TGA.

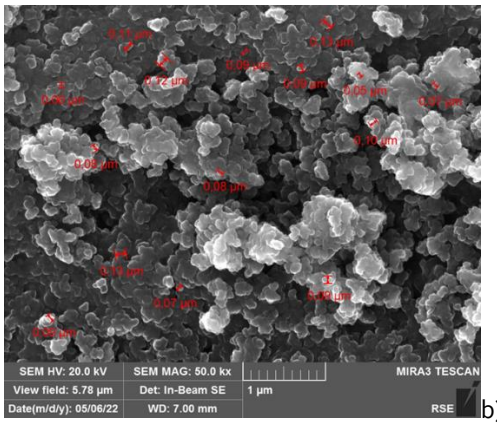
Tabella 5.2: Test di caratterizzazione dell'NTP ibridizzato con acido citrico.

TEST	Cond.	"C" TGA	Rutile TiO_2	Anatase TiO_2	$NaTi_2(PO_4)_3$
(n)	(S/m)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ti-3a-1	7,67E-7		1,3	9	**89,7**
Ti-3a-2	6,89E-05		1	9,2	**89,8**
Ti-3a-3	**9,74**	9,57	1,1	8,9	**90**
Ti-9					
Ti-9a	**18,81**	36,68		3,8	**96,2**
Ti-10a	**40,28**	30	4,3		**95,7**
Ti-11a	**7,15**	20	5,5		**94,5**
Ti-19	**12,1**	32	7		**93**
Ti-31				8	**92**
Ti-31a	14,9	17,4			
Ti-32					
Ti-32a	20	15,5		9	**91**
Ti-34					
Ti-34a	17,28	23,2		10,9	**87,2**
Ti-35					
Ti-35a	17,56	16,4		10	**90**

Come per i test di ibridizzazione con glucosio riportati nel paragrafo precedente, per lo svolgimento dei test di caratterizzazione elettrochimica si sono selezionati i materiali che presentano un buon tenore (> di 85%) di materiale elettrodico (NTP) e una conducibilità elettrica almeno superiore a 10^{-1} S/m. I materiali utilizzati sono quelli evidenziati dalla casella "Test" di colorazione ocra. I test con acido citrico hanno visto l'impiego di due tecniche di miscelazione: macinazione manuale in mortaio e realizzazione del sol gel. I test Ti9a – Ti11a e Ti19a sono stati eseguiti con miscelazione manuale in mortaio, i rimanenti con la tecnica sol gel. Nella **Tabella 4.3** si osserva che i test si differenziano tra loro in funzione del tenore di acido citrico utilizzato. Le osservazioni al SEM (vedi **Figura 5.14**) non hanno evidenziato sostanziali cambiamenti nella morfologia del prodotto ibridizzato (campione Ti10a particolare b) rispetto al materiale puro (campione Ti3-1 particolare a).



a)



b)

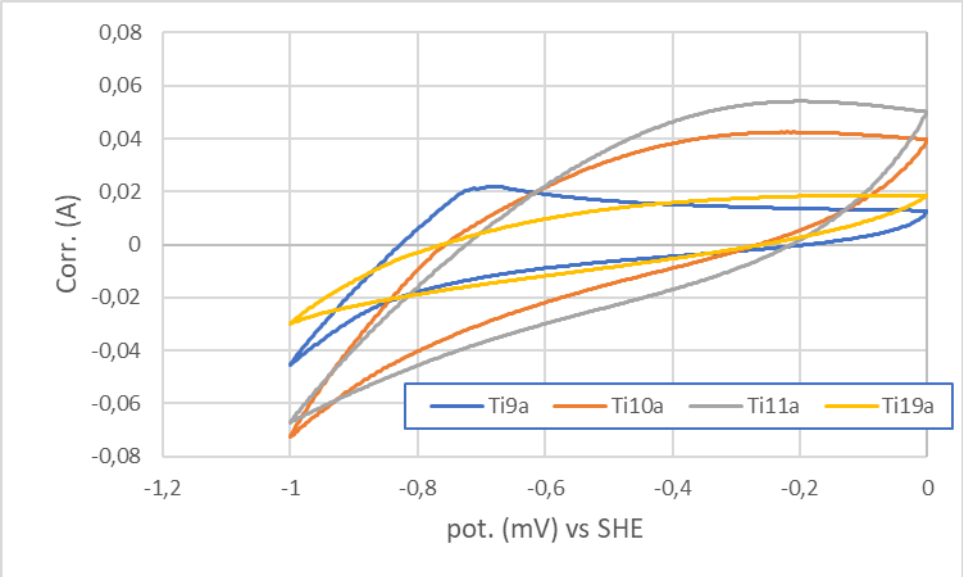
Figura 5.14: Ossrvazioni SEM del provino T3-1 (a) e Ti10a (b)

Trattamento con mortaio

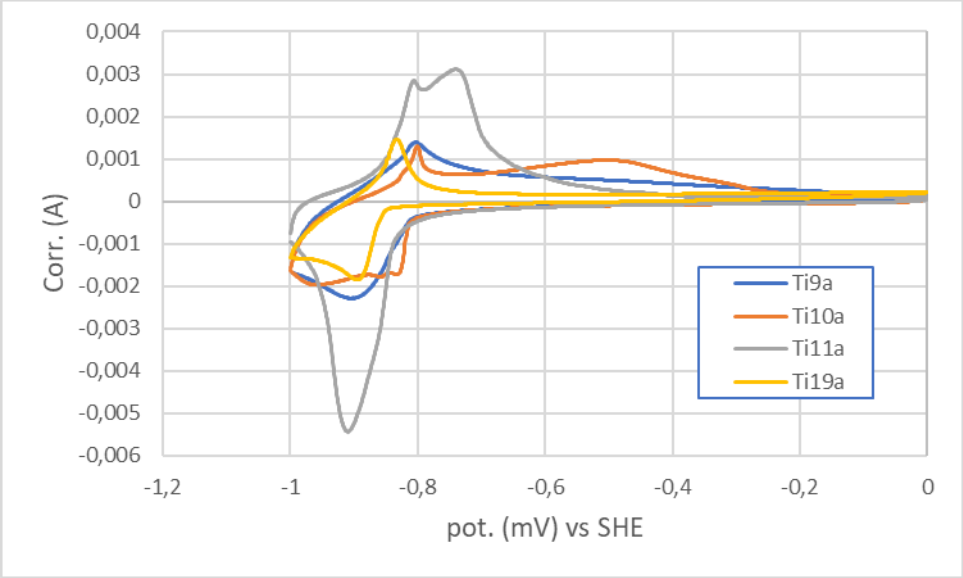
Tabella 5.3: rapporti in peso tra il materiale attivo (NTP) e l'acido citrico

campione	NTP (g)	Ac. Citrico (g)	NTP/Ac.	C da TGA (%)
Ti-9a	1,18	2,57	0,46	36,7
Ti-10a	0,38	0,61	0,62	30
Ti-11a	0,54	0,58	0,93	20
Ti-19a	0,10	0,48	0,21	32

I test elettrochimici sono stati condotti operando con elettrodi realizzati utilizzando il materiale ibridizzato e impiegando come legante delle polveri una sospensione aquosa di PTFE con una concentrazione del 10% in peso. Lo spessore delle stese presentano uno spessore di circa 200µm. Come riportato in **Tabella 5.3,** i test si differenziano tra loro per il rapporto in peso impiegato per l'ibridizzazione.
Di seguito vengono messe a confronto le misure di CV eseguite con una velocità di scansione del potenziale di 100 mV/sec (**Figura 5.15 a**) e 0,1 mV/sec (**Figura 5.15 b**). Le curve eseguite ad elevata velocità di scansione (100 mV/sec) evidenziano un comportamento puramente faradico e solo alle basse velocità di scansione (0,1 mV/sec) sono individuabili i picchi di ossidoriduzione del titanio durante il processo di intercalazione del sodio all'interno del materiale.



a)



b)

Figura 5.15: Misure di voltammetria ciclica svolte a 100 mV/sec (a) e 0,1 mV/sec sui campioni di NTP ibridizzati con acido citrico e polveri trattate in mortaio.

Tramite la determinazione dell'area sottesa alla curva CV è possibile determinare la capacità del materiale espressa in faraday, normalizzata al peso del materiale attivo presente nell'elettrodo (F/g). Le unità di misura sono legate alla tipologia di analisi delle curve: le curve di carica e scarica eseguite a corrente costante vedono la misura della capacità espressa in mAh/g, mentre la stima della capacità dalle misure di CV, determinata durante una variazione di potenziale, è espressa in F/g. Si evidenzia che nelle curve CV anche le correnti risultano variabili. La stima capacitiva dei materiali con le misure di CV è da considerarsi un valore approssimativo e puramente orientativo.

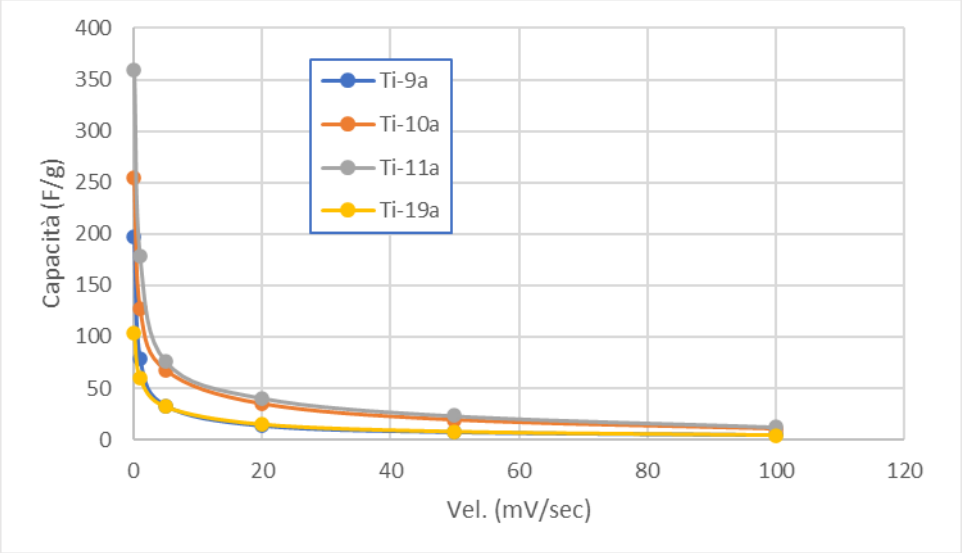


Figura 5.16: Capacità faradiche determinate dai test di CV (campioni di NTP ibridizzati con acido citrico e polveri trattate in mortaio)

La **Figura 5.16** evidenzia un evidente riduzione della capacità del materiale con un incremento della velocità di polarizzazione. Le curve tra loro appaiono molto simili, si evidenzia solo un comportamento migliore per i provini Ti10a e Ti11a.

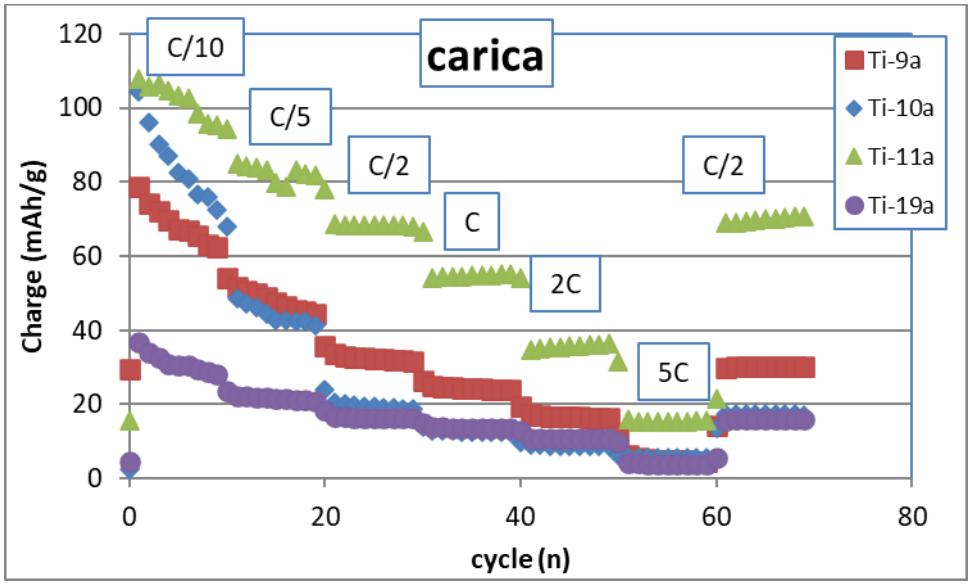


Figura 5.17: Misure di capacità dei materiali ibridizzati a diversa velocità di corrente (campioni di NTP ibridizzati con acido citrico e polveri trattate in mortaio)

La **Figura 5.17** evidenzia quanto anticipato dalle misure di CV. Tra i materiali sottoposti a test di carica scarica (GCPL) con diverse velocità di corrente, solo i provini Ti10a e Ti11a presentano una capacità che, limitatamente alle basse velocità di corrente (C/10), raggiunge un valore prossimo al teorico (133 mAh/g), ma subisce una brusca riduzione (circa 25%) già con velocità di C/5.

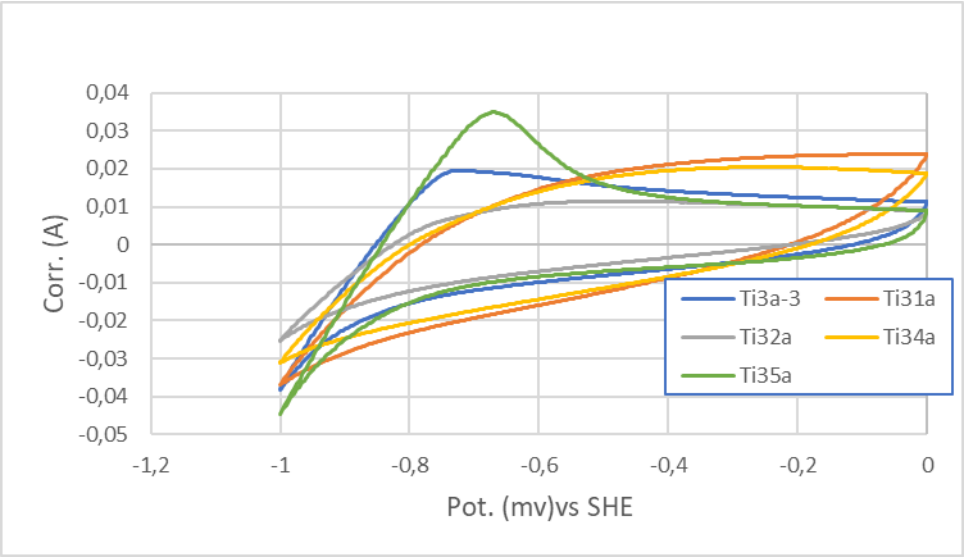
Metodo sol gel

La **Tabella 5.4** riassume le caratteristiche principali dei materiali elettrodici ibridizzati con il metodo sol-gel. Solo i campioni Ti3a-1 e Ti3a-2 non sono stati utilizzati per la realizzazione di elettrodi in quanto la loro conducibilità elettronica è risultata estremamente bassa (vedi **Tabella 4.3**).

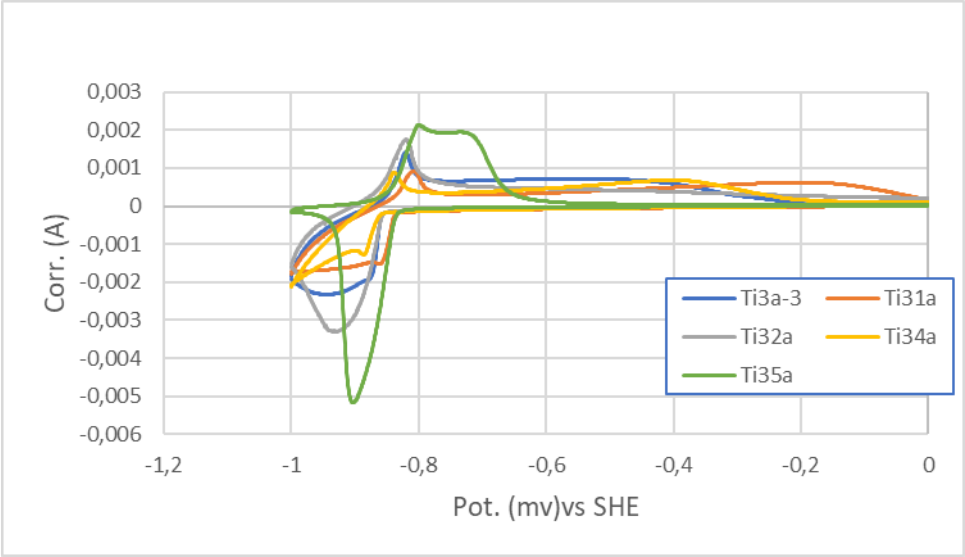
Tabella 5.4: Rapporti in peso tra NTP e acido citrico

Nome provino	NTP (g)	Ac. Citrico (g)	NTP/Ac.	C da TGA (%)
Ti3a-1	0,20	0,06	3,2	
Ti3a-2	0,20	0,12	1,6	
Ti3a-3	0,20	0,44	0,44	9,6
Ti31a	0,20	0,56	0,35	17,4
Ti32a	0,20	0,64	0,31	15,5
Ti34a	0,20	0,78	0,25	23,2
Ti35a	0,20	0,64	0,31	16,4

Gli elettrodi sono stati preparati aggiungendo alle polveri il legante PTFE con un tenore in peso di circa il 10%. Gli elettrodi Ti3a-3 e Ti31a sono stati realizzati con uno spessore di 200 µm, mentre gli altri elettrodi sono stati realizzati con uno spessore di circa 100 µm.



a)



b)

Figura 5.18: Misure di CV eseguite sul materiale ibridizzato con velocità di polarizzazione di 100 mV/sec(a) e 0,1 mV/sec (b)

La **Figura 5.18** riporta le misure di CV eseguite per i diversi materiali ibridizzati; le curve acquisite a 100 mV/sec (**Figura 5.18a**) mostrano essenzialmente un comportamento faradico con la presenza di un parziale picco anodico per i provini Ti3a-3 e Ti35a. I test svolti a bassa velocità (0,1 mV/sec **Figura 5.18b**) evidenziano comportamenti tra loro confrontabili con una risposta del provino Ti35a migliore in termini di area e di capacità corrispondente.

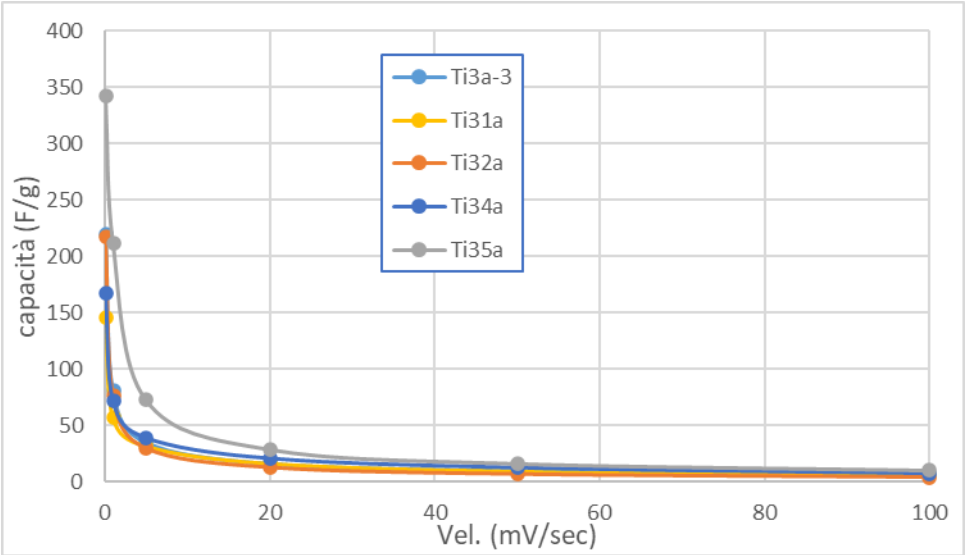
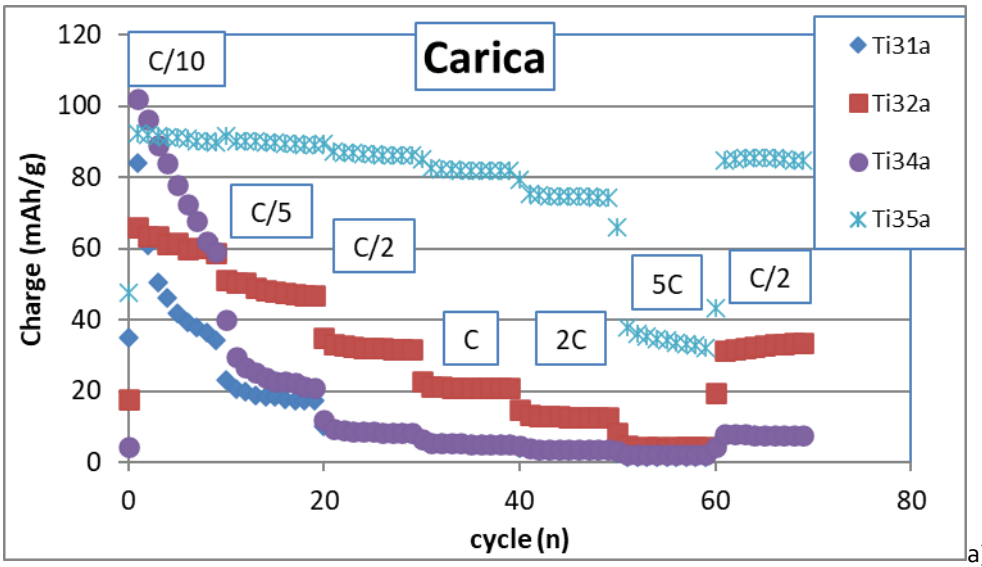
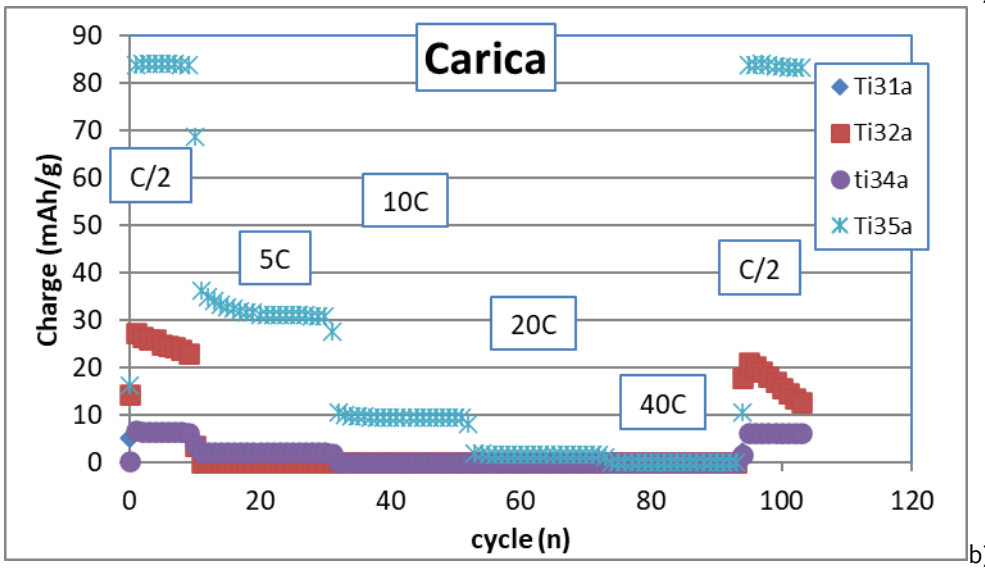


Figura 5.19: Confronto tra le capacità calcolate dai dei di CV

La **Figura 5.19** riporta le capacità (F/g) ottenute dall'elaborazione delle curve CV eseguite sui diversi provini ed evidenzia quanto mostrato dalla **Figura 5.18**. In particolare, si osserva una migliore risposta capacitiva del campione Ti35a, determinato non solo dal tenore di carbonio presente, ma anche dello spessore dell'elettrodo. Infatti, la risposta capacitiva del Ti32a, elettrodo con le stesse caratteristiche chimico-fisiche del provino Ti35a, ma realizzato con uno spessore di circa 200µm, mostra una risposta capacitiva inferiore al Ti35a, soprattutto nella prima parte della figura.



a)



b)

Figura 5.20: Misure GCPL su diversi provini e per diverse velocità di corrente

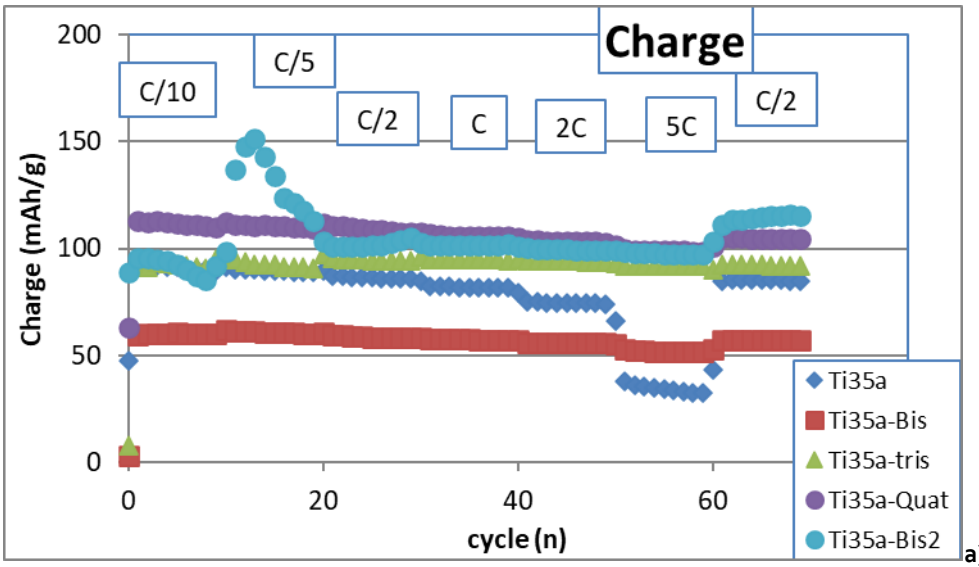
La **Figura 5.20** riporta le misure di capacità determinate durante la sola fase di carica (per semplicità grafica) dei diversi provini ibridizzati. Dalla **Figura 5.20** a) e b) si osserva che la risposta capacitiva del provino Ti35a è nettamente superiore agli altri provini; questo è associabile non solo al tenore di carbonio introdotto con il processo di ibridizzazione, ma probabilmente è anche dovuto ad un fattore geometrico; in particolare l'elettrodo è stato realizzato con uno spessore di circa 100 µm, inferiore allo spessore di circa 200 µm di altri elettrodi. I risultati sino ad ora ottenuti suggeriscono che un incremento del tenore di C ottenuto nel processo di ibridizzazione porta ad un miglioramento della risposta capacitiva del materiale elettrodico. I dati evidenziano che la risposta migliore è data dai campioni Ti32a e Ti35a (**Figura 5.20a**) che mostrano la stessa quantità di carbonio. L'ulteriore aumento di C associato al campione Ti34a non sortisce invece effetti migliorativi. Da considerare che la diversa risposta tra il Ti32a e il Ti35a è probabilmente da associare al diverso spessore dell'elettrodo. Una ulteriore considerazione che deriva dall'analisi della figura è che il carbonio sino ad ora introdotto non è in grado di realizzare una "rete" di connessione elettronica tra le varie particelle capace di supportare lo scambio di elettroni quando

si opera ad elevate velocità (**Figura 5.20b**). Di contro l'elettrodo Ti35a mostra un comportamento già accettabile a velocità più contenute (**Figura 5.20a**). Pertanto, il campione Ti35a è stato impiegato per la realizzazione di elettrodi nei quali è stato aggiunto ulteriore materiale carbonioso di diversa origine, come AC (*Active Carbon*), CNF (*carbon nano fiber*) e CNT (*carbon nano tube*), in fase di realizzazione dell'elettrodo. La **Tabella 5.5** riporta i diversi elettrodi realizzati a partire dal materiale ibridizzato Ti35a.

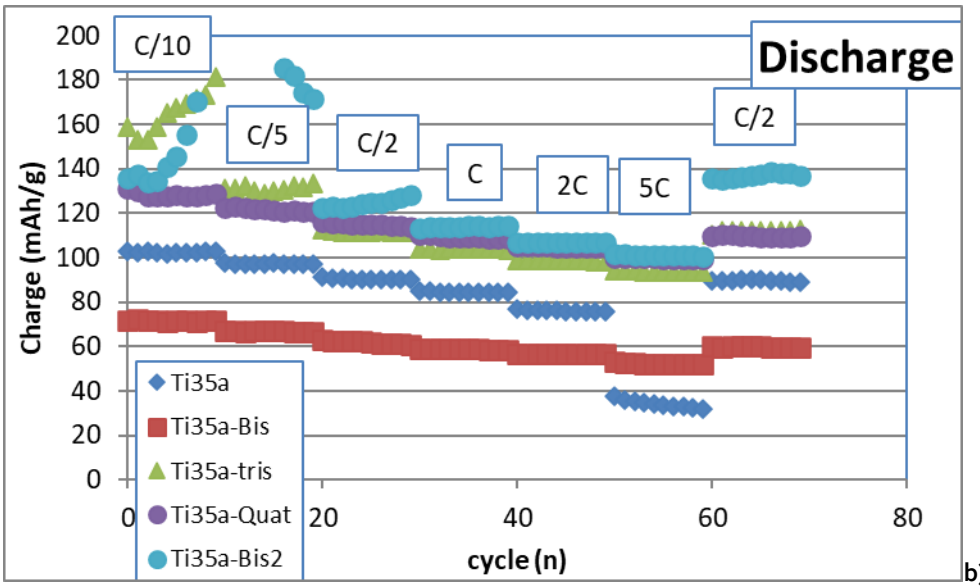
Tabella 5.5: Elettrodi realizzati con il materiale ibridizzato Ti35a cui è stato aggiunto ulteriore materiale carbonioso

elettrodi Ti35a														
	Ti-35a			Ti-35a Bis			Ti-35a Tris			Ti-35a Quat			Ti-35a Bis2	
	pesata	0,04934		pesata	0,0564		pesata	0,04833		pesata	0,05006		pesata	0,04597
	(g)	(%)		(g)	(%)		(g)	(%)		(g)	(%)		(g)	(%)
NTP	**0,037123**	68,95137	NTP	**0,042435**	59,5584	NTP	**0,036363**	56,92469	NTP	**0,037665**	57,64485	NTP	**0,034588**	57,90696
PTFE	0,0045	8,358098	PTFE	0,0063	8,842105	PTFE	0,0063	9,862242	PTFE	0,0063	9,641873	PTFE	0,0063	10,54746
C	0,008092	15,02927	CNF	0,0178	24,98189	AC	0,017176	26,8881	CNT	0,01719	26,3083	CNF	0,014999	25,11147
TiO2	0,004125	7,661263	TiO2	0,004715	6,6176	TiO2	0,00404	6,324966	TiO2	0,004185	6,404983	TiO2	0,003843	6,434107
	0,05384	100		0,07125	100		0,06388	100		0,06534	100		0,05973	100
µl	5		µl	7		µl	7		µl	7		µl	7	

Come si osserva dalla **Tabella 5.5,** l'elettrodo ibridizzato presenta un tenore di carbonio iniziale di circa 15% in peso (elettrodo Ti35a). Negli altri elettrodi il tenore totale di carbonio risulta essere compreso tra 25 e 26% in peso del totale. Gli elettrodi Ti35aBis e Ti35aBis2 sono campioni simil su cui si è voluto ripetere la prova al fine di verificare il corretto funzionamento del materiale.
Di seguito vengono riportate le curve di GCPL eseguite con gli elettrodi realizzati con l'ibridizzato Ti35a che è stato additivato di altro carbonio conduttivo.

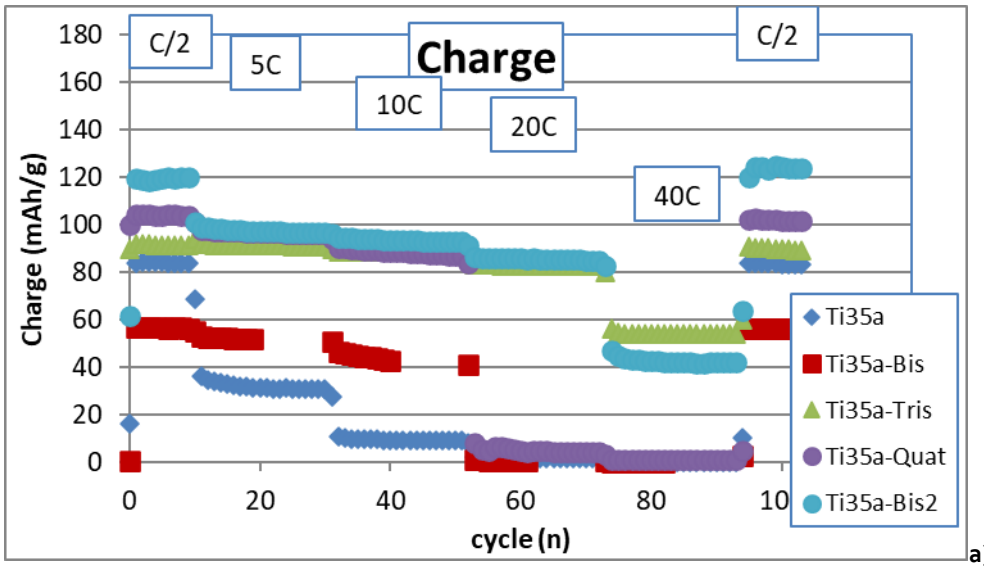


a)



b)

Figura 5.21: Curve di capacità, in fase di carica (a) e di scarica (b), determinate dai test di GCPL a diversa velocità di corrente.



a)

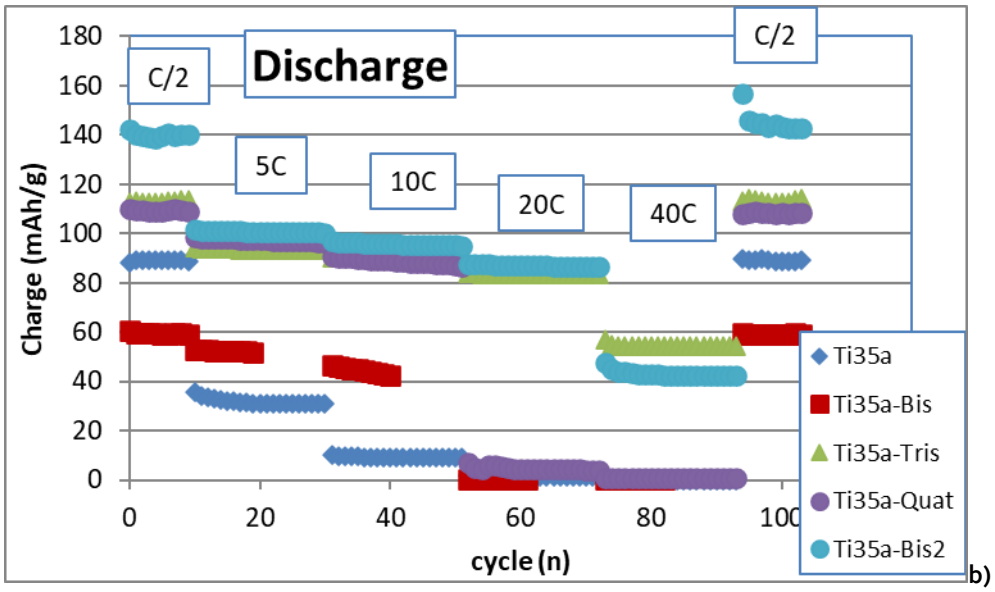


Figura 5.22: Curve di capacità, in fase di carica (a) e di scarica (b), determinate dai test di GCPL a diversa velocità di corrente.

La **Figura 5.21** e **Figura 5.22** riportano le capacità (espresse in mAh/g) determinate dai test di carica e scarica eseguiti sui diversi materiali con velocità di corrente applicate differenti. Si osserva che tra tutti i materiali testati solo il Ti35aBis ha un comportamento nettamente inferiore rispetto agli altri elettrodi. Poiché l'elettrodo Ti35aBis2 realizzato con le stesse modalità mostra un comportamento molto migliore, si può ipotizzare che nella realizzazione dell'elettrodo Ti35aBis è stato commesso un errore di realizzazione dell'elettrodo. Dall'analisi delle figure è possibile definire che l'aggiunta di un'altra fonte di carbone conduttivo in fase di realizzazione dell'elettrodo porta ad ottenere un miglioramento della risposta in termini di capacità. Dalla figura si osserva che gli elettrodi Ti35aTris e Ti35aBis2 esibiscono comportamenti tra loro confrontabili e anche per velocità di carica elevate di 40C evidenziano una capacità apprezzabile di circa 50 mAh/g.
Pertanto, i due materiali sono stati scelti per svolgere i primi test di lunga durata; in particolare, sono stati eseguiti dei ciclaggi (circa 200) applicando una corrente di 1C e successivamente circa 500 cicli a 10C.
La **Figura 5.23** riporta le curve di carica (particolare a) e di scarica (particolare b) eseguite con il provino Ti35aBis2. Come si osserva, la prima parte del test svolta a 1C evidenzia una parziale riduzione di capacità di carica passando da un valore iniziale di circa 105 mAh/g a circa 99 mAh/g. Alla fine dei test a 1C si è determinata una diminuzione della capacità iniziale di carica di circa il 6%, mentre nel processo di scarica si evidenzia una riduzione della capacità di circa 8% (dal valore iniziale di 86 a quello finale di 76 mAh/g). Con riferimento al test svolto a 10C si determina una perdita di capacità in fase di carica di circa il 4%, mentre in fase di scarica si determina una perdita del 9%. In termini di resa faradica (vedi **Figura 5.25a**) tra i due processi di carica e scarica si determina una resa faradica di circa il 90% a 1C e del 98% a 10C, evidenziando una migliore uniformità di scambio alle più alte velocità (10C) piuttosto che alle basse velocità (1C).

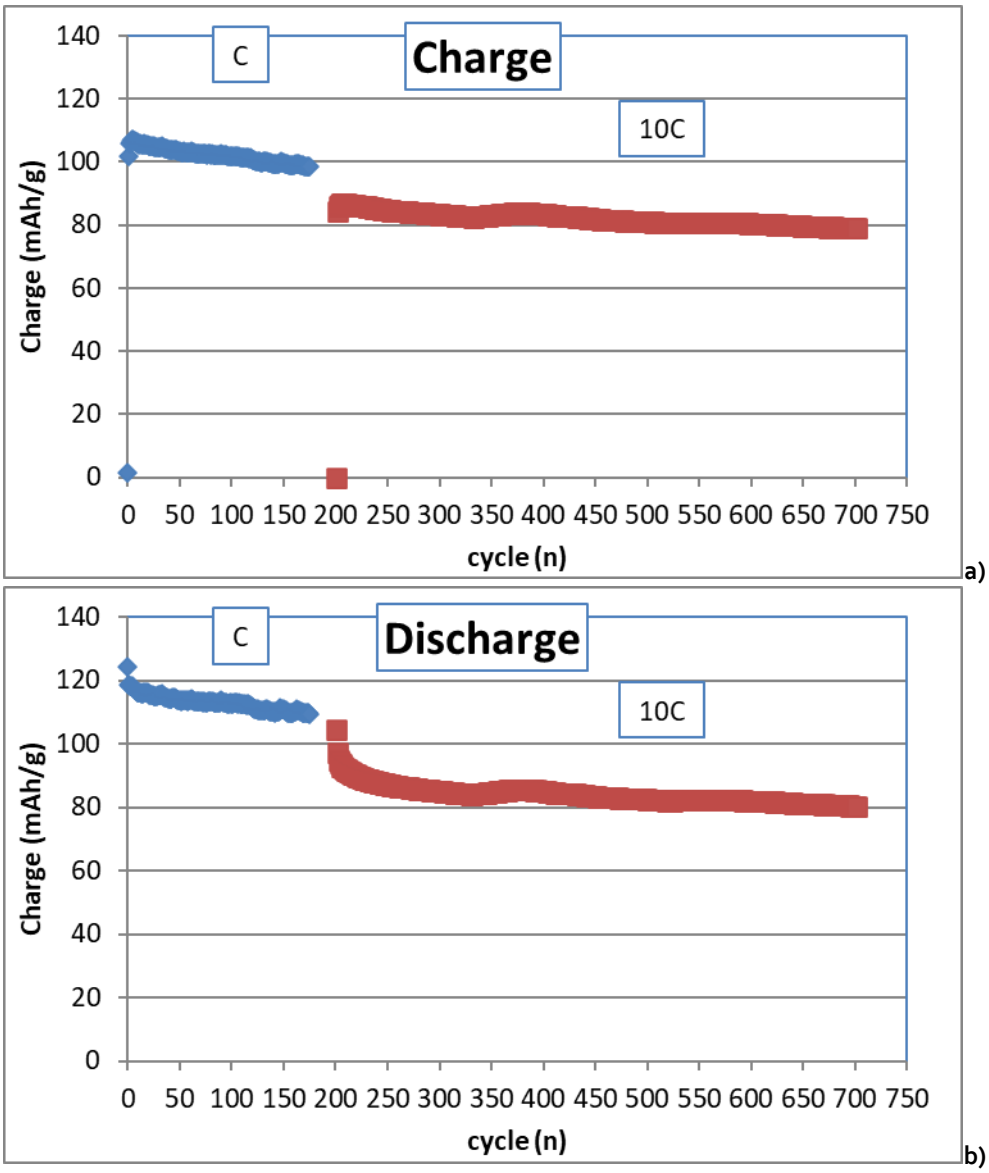
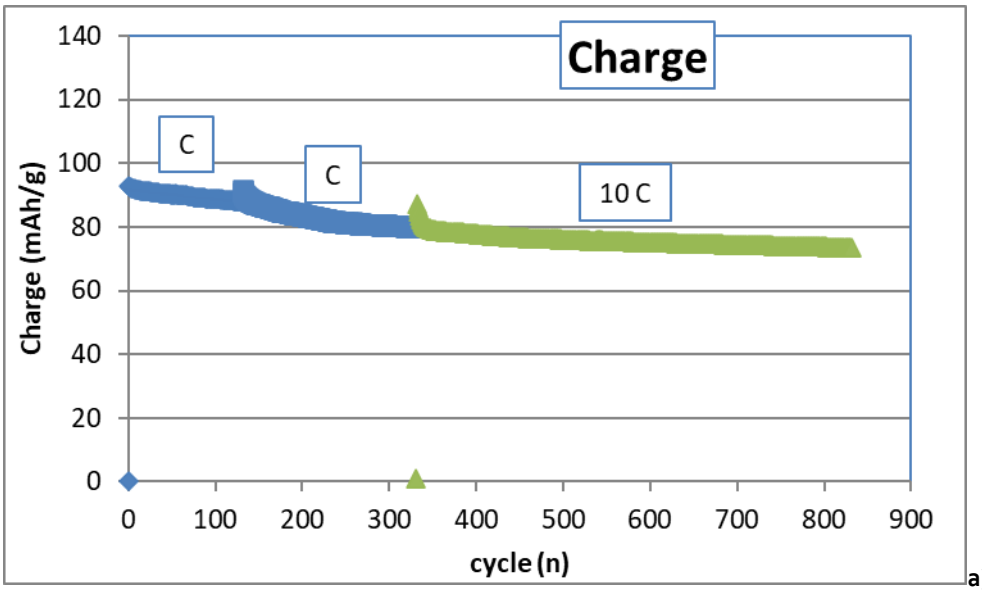


Figura 5.23: Test di lunga durata del provino Ti35aBis2: a) carica, b) scarica

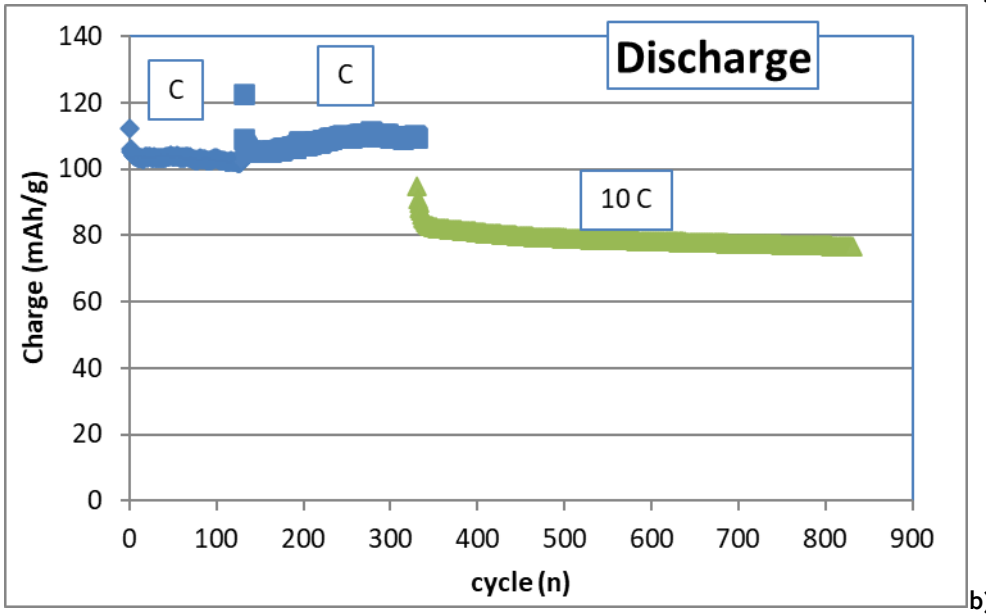
La **Tabella 5.6** riassume i dati determinati dai test di lunga durata con il provino Ti35aBis2.

Tabella 5.6: Riassunto dei test du lunga durata per il provino Ti35aBis2

	Test 1C		Test 10C	
	Ci (mAh/g)	Cf (mAh/g)	Ci (mAh/g)	Cf (mAh/g)
Carica	105	99	86	79
Scarica	116	111	88	80



a)



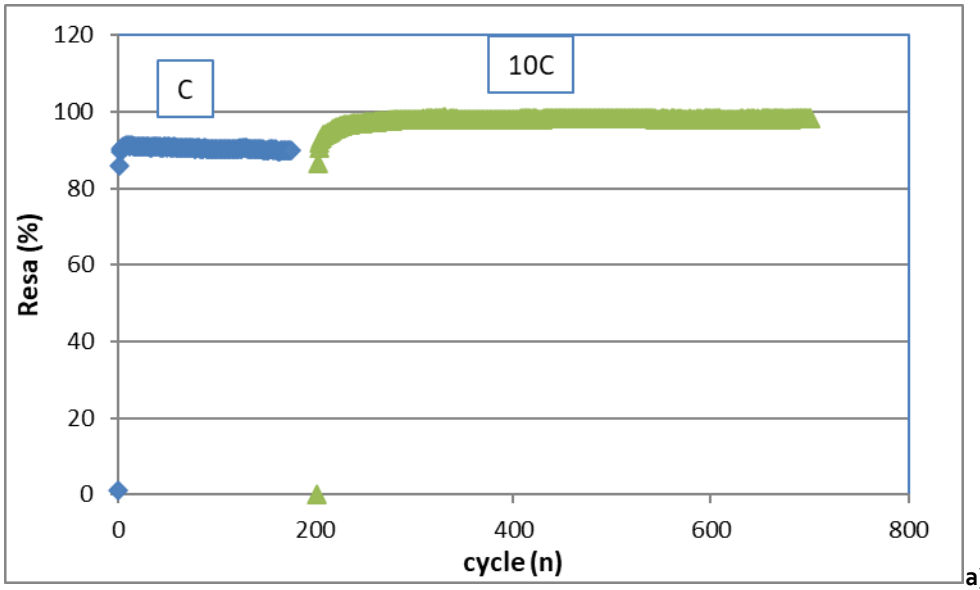
b)

Figura 5.24: Test di lunga durata del provino Ti35aTris: a) carica, b) scarica

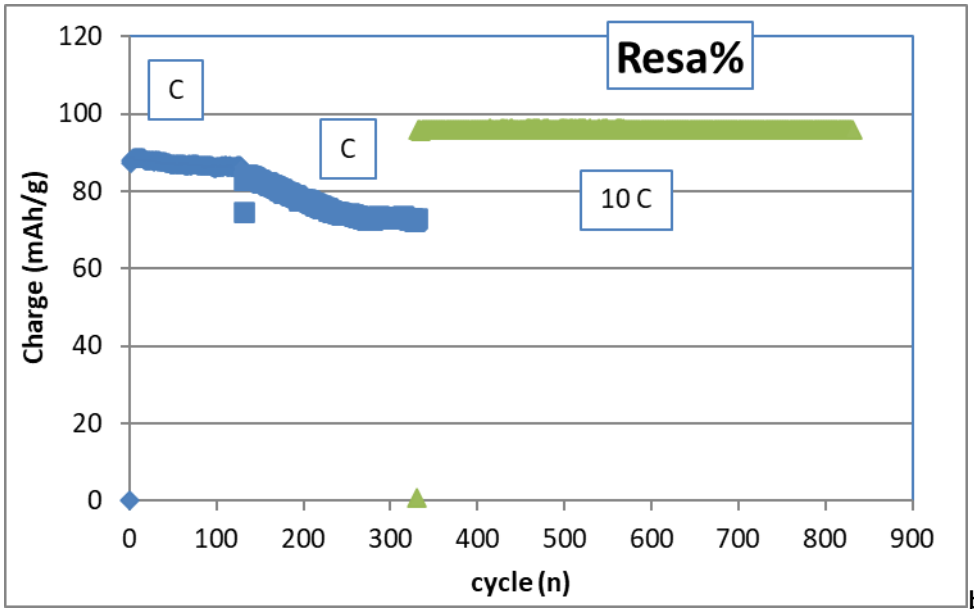
La **Figura 5.25** riporta le capacità determinate dai test di lunga durata eseguiti con il provino Ti35aTris. Come si osserva dalla figura i test sono stati eseguiti in tre diverse fasi: inizialmente sono stati effettuati due step a 1C ed uno a 10C, rispettivamente di circa 100 e 200 cicli, e successivamente sono stati eseguiti circa 500 cicli a 10C. I test svolti a 1C evidenziano una riduzione complessiva di capacità di carica di circa il 12%, mentre in fase di scarica si è determinato un incremento di circa il 7%. In relazione al test svolto a 10C si è calcolata una riduzione della capacità di circa il 6%, sia in fase di carica che di scarica. La **Tabella 5.7** riassume i dati di capacità determinati in funzione della velocità di corrente applicata al materiale.
Le rese faradiche, riportate in **Figura 5.25b** evidenziano una progressiva riduzione a 1C da un valore iniziale di circa 87% a circa 73%, mentre alle alte velocità (10C) lo sbilancio tra carica e scarica si riduce notevolmente portando ad un valore di resa faradica di circa 96%.

Tabella 5.7: riassunto dei test du lunga durata per il provino Ti35aTris

	Test 1C		Test 10C	
	Ci (mAh/g)	Cf (mAh/g)	Ci (mAh/g)	Cf (mAh/g)
Carica	91	80	79	74
Scarica	103	110	82	77



a)



b)

Figura 5.25: Rese faradiche dei test di lunga durata per il campioni Ti35a-Bis2 (a) e Ti35a-Tris (b)

5.4 Risultati dei test di ibridizzazione con Polianilina

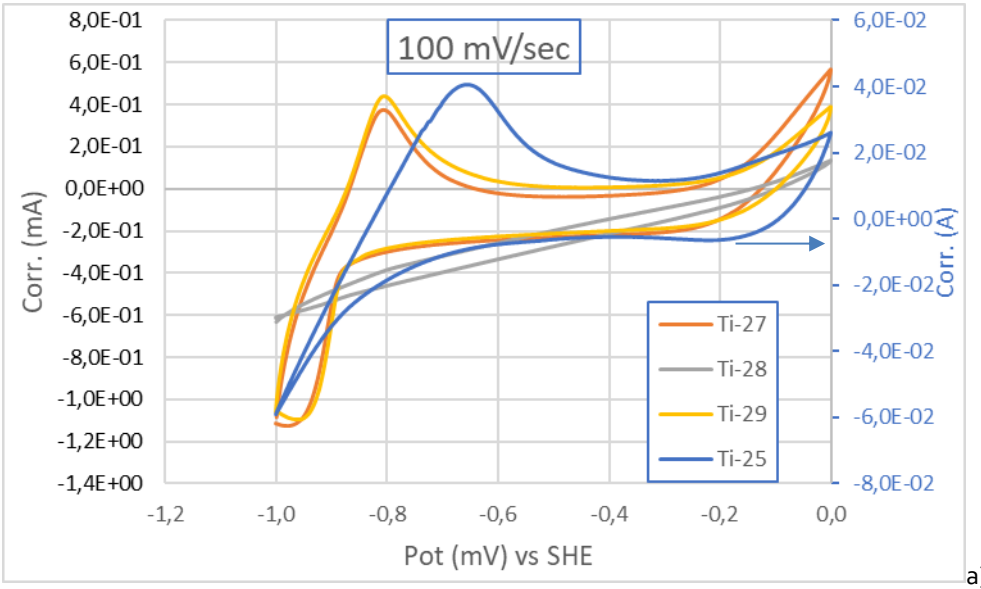
Nel paragrafo 3.2.3 sono state riportate le condizioni operative impiegate nella reazione di polimerizzazione dell'anilina per ottenere la polianilina. Un primo test è stato svolto per verificare la resa della reazione di polimerizzazione che è risultata dell'ordine del 99%.
I primi test (Ti25 e Ti27) sono stati condotti utilizzando un rapporto NTP:pani (pani=polianilina) di 1:0,15, i successivi sono stati svolti rispettivamente aumentando (Ti28) e diminuendo (Ti29) tale rapporto (in **Tabella 5.8**) è espresso in termini di volume di anilina utilizzata. I dati caratteristici dei diversi materiali ibridizzati sono stati riportati in **Tabella 5.8**. La determinazione del tenore di carbonio presente nel materiale ibridizzato viene determinato tramite la misura TGA; dalla tabella si evince che i valori registrati non sono direttamente correlati al rapporto del reagente impiegato. Infatti, i provini Ti25 e Ti27 sono stati eseguiti con analoghi rapporti, ma il tenore di carbonio tra i due provini è sostanzialmente differente. Da questo ne deriva che il fattore di ricoprimento determinato durante il processo di polimerizzazione dell'anilina a polianilina sulle particelle del materiale anodico non è da considerarsi completo e/o riproducibile.

Tabella 5.8: Parametri caratteristici dei materiali realizzati per ibridizzazione con la poianilina.

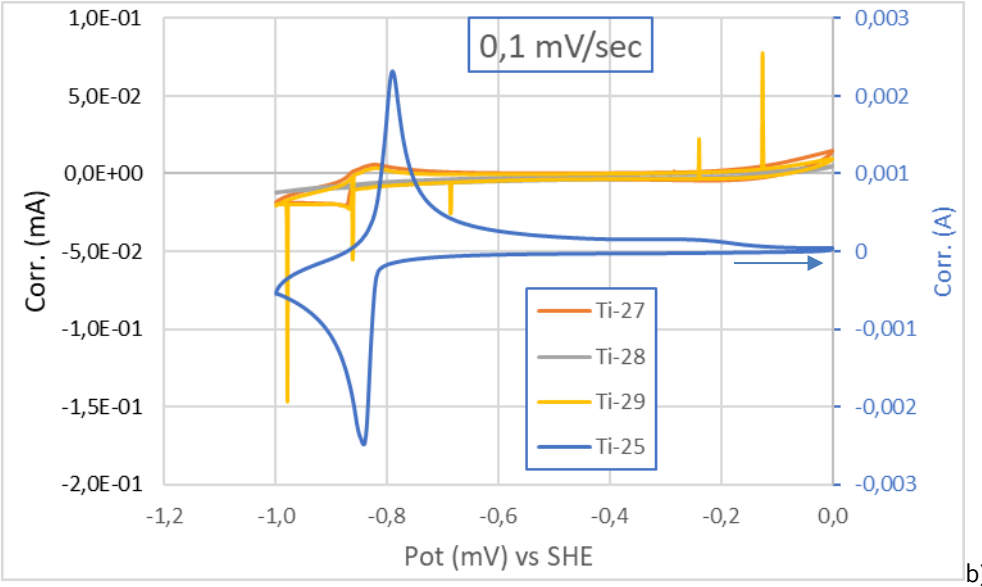
	cond. 25°C		Anastase	NTP
TEST		"C" TGA	TiO_2	$NaTi_2(PO_4)_3$
(n)	(S/m)	(%)	(%)	(%)
Ti-25	3,94	13,17	4	96
Ti-27	0,45	20,3	5	95
Ti-28	1,03	29,53	5	95
Ti-29	0,0069	6,2	5	95
Ti-30	0,0025	12,2	5	95
Ti-33	0,11	6,1	5	95

I materiali ottenuti sono stati impiegati per la realizzazione di elettrodi sottoposti a misure di caratterizzazione elettrochimica tramite lo svolgimento di test di voltammetria ciclica (CV) a diversa velocità di polarizzazione e a test di carica e scarica (GCPL) a diverse velocità di corrente applicata.

La **Figura 5.26** riporta le correnti che circolano nel sistema in funzione del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro (elettrodo ibridizzato). Il particolare "a" della figura si riferisce al test condotto con una velocità di polarizzazione di 100 mV/sec, mentre il particolare "b" è stato ottenuto con una velocità di polarizzazione di 0,1 mV/sec.



a)

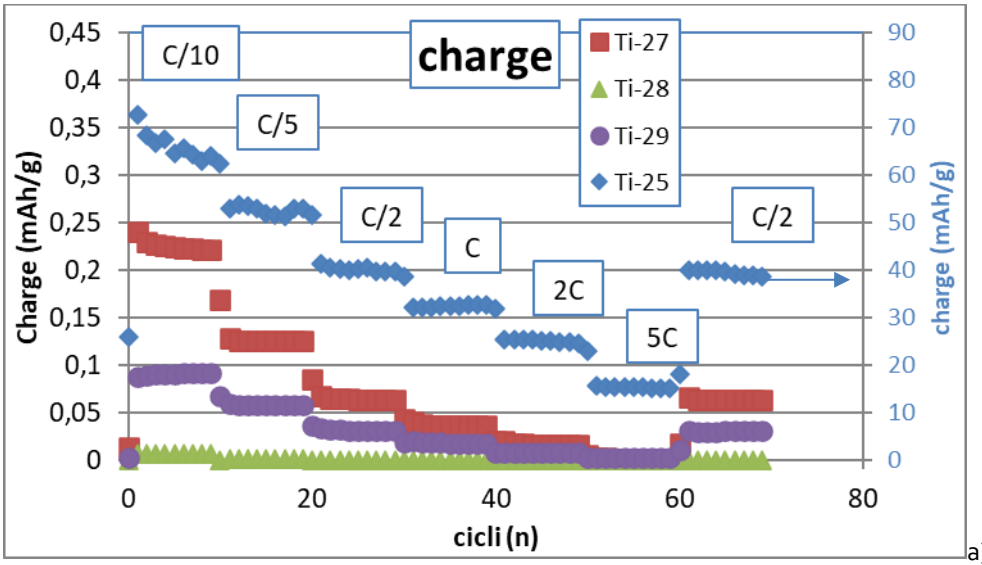


b)

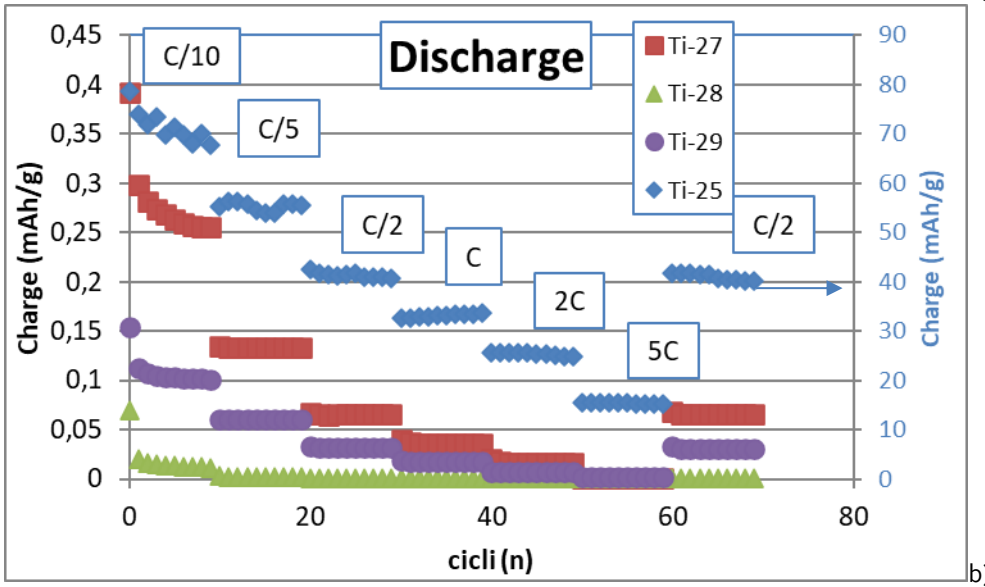
Figura 5.26: Misure di CV sui diversi meteriali elettrodici ibridizzati con polianilina: a) 100 mV/sec e b) 0,1 mV/sec

Dalla **Figura 5.26** risulta evidente che in entrambe le condizioni il materiale Ti25 ha mostrato una risposta, in termini di corrente circolante, superiore a tutti gli altri elettrodi; in particolare nella Figura 5.26b) si osserva un andamento potenziale/corrente molto ben definito e paragonabile ad un diagramma teorico dove i picchi di ossidazione e di riduzione sono molto ben identificati. Gli altri provini mostrano figure estremamente schiacciate, questo potrebbe essere determinato da un effetto di ricoprimento del materiale elettrodico non completo come quello che invece si ipotizza essere stato ottenuto per il provino Ti25. A conferma di ciò, anche le misure di conducibilità elettronica condotte sui diversi materiali ibridizzati riassunte in **Tabella 5.8** mostrano valori tra loro contrastanti e solo il provino Ti25 i evidenzia valori elevati, pertanto, si è reso necessario inserire in figura una seconda ordinata (scala destra del grafico); l'utilizzo di una scala unica portava ad un inevitabile compressione delle altre curve rendendone impossibile un confronto diretto.

La **Figura 5.27** riporta le capacità (mAh/g) determinate sui diversi materiali ibridizzati in funzione della velocità di corrente applicata in fase di carica (particolare a) e di scarica (particolare b).



a)



b)

Figura 5.27: Misure di capacità a diversa velocita di corrente: a) fase di carica, b) fase di scarica.

Dai test di CV risulta ben evidente come la risposta del provino Ti25 sia nettamente superiore rispetto agli altri provini. Pertanto, solo sul provino Ti25 è stato ritenuto significativo eseguire un test con velocità di corrente più elevata, mentre non lo si è ritenuto opportuno per gli altri campioni, vista la loro estremamente bassa capacità iniziale pari a circa 0,35 mAh/g.

La **Figura 5.28** riporta la capacità del materiale ibridizzato (Ti25) durante un test di carica e scarica eseguito ad alta velocità di corrente; dalla figura si osserva una buona corrispondenza tra la fase di carica e scarica, ma purtroppo i valori di capacità sono estremamente bassi. Infatti, dal valore iniziale di circa 40 mAh/g determinato a C/2, la capacità crolla al valore di 15 mAh/g misurato con una velocità di corrente di 5C.

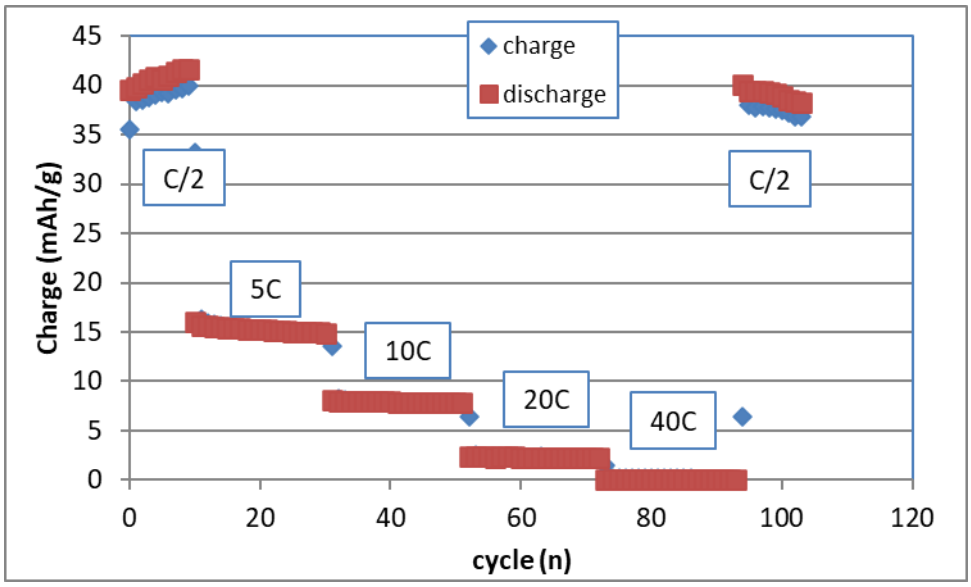


Figura 5.28: capacità del provino Ti25 ad elevate velocità di corrente.

5.5 Risultati dei test di ibridizzazione con Tessuto

Sui campioni realizzati per deposizione del materiale attivo (NTP) su tessuti di grafite non è stato possibile eseguire analisi tramite la spettroscopia di diffrazione ai raggi x (XRD). A titolo di esempio, la **Figura 5.29** riporta lo spettro di diffrazione (XRD) del provino Ts1-1a. Come si osserva, la gobba ben pronunciata del materiale amorfo che costituisce il tessuto rende impossibile la corretta determinazione dei picchi caratteristici del materiale elettrodico (NTP) ed eventualmente della specie TiO_2 (anatasio) depositati sul tessuto carbonioso. La **Figura 5.29** evidenzia la presenza di picchi, in particolare a basso angolo, associabili alla specie NTP; questi picchi pur essendo visibili non sono utilizzabili per una elaborazione matematica con metodo Rietveld al fine della determinazione semi quantitativa delle specie presenti.

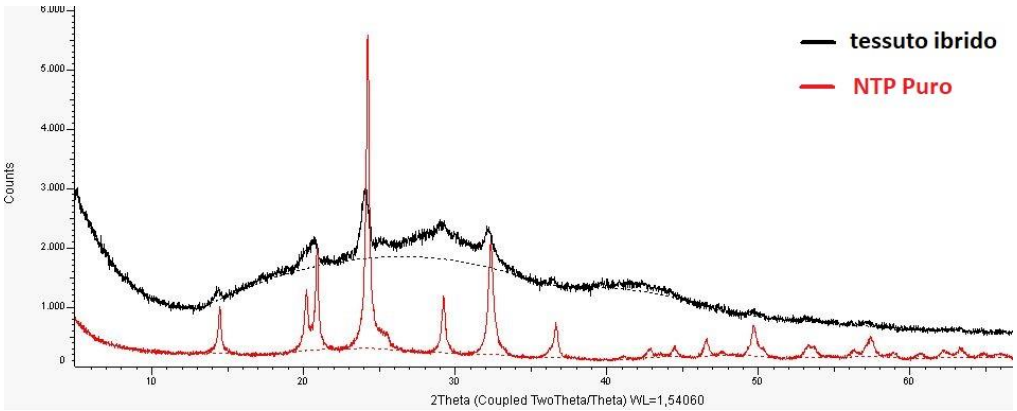


Figura 5.29: Spettro di diffrazione (XRD) del provino Ts1-1a.

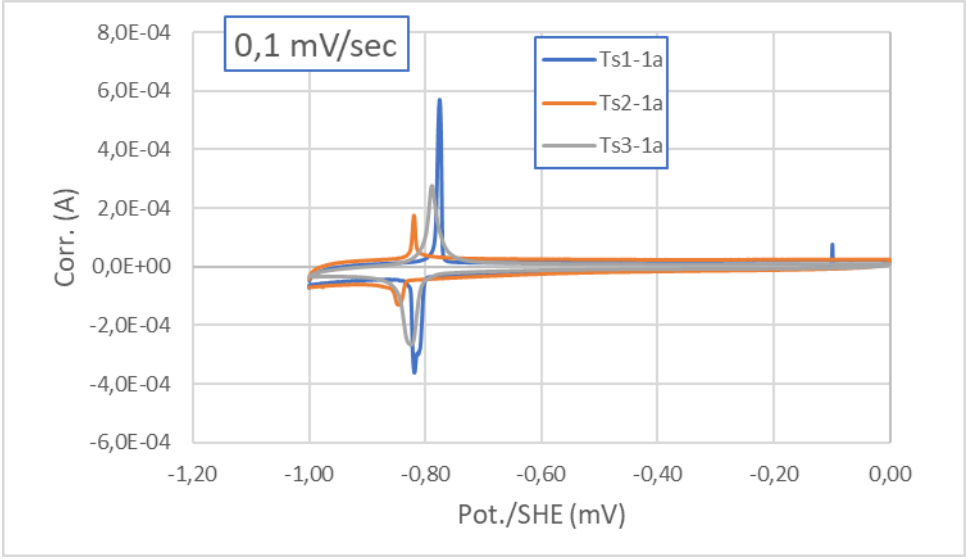
Tabella 5.9: Raccolta dei materiali elettrodici ibridizzati ed impiegati per la realizzazione di elettrodi; misura delle pesate

TEST	Tempo di contatto (h)	Tessuto iniziale	Tessuto finale
(n)		(g)	(g)
Ti-9		---	
Ts1-1	24	0,00468	
Ts1-1a			0,00730
Ts2-1		0,00396	
Ts2-1a			0,00448
Ts3-1		0,00508	
Ts3-1a			0,0568
Ts1-4	96	0,00442	
Ts1-4a			0,00407
Ts2-4		0,00261	
Ts2-4a			0,00186
Ts3-4		0,011892	
Ts3-4a			0,01152
Ts1-5	48	0,00800	
Ts1-5a			0,008178
Ts2-5		0,00486	
Ts2-5a			0,00550
Ts3-5		0,00157	
Ts3-5a			0,00176
Ts1-6	24	A=0,00737 B=0,00628 C=0,00391	
Ts1-6a			A=0,00698 B=0,00547 C=0,00369
Ts2-6		A=0,00632 B=0,00221 C=0,00145	
Ts2-6a			A=0,00607 B=0,00212 C=0,00124
Ts3-6		A=0,00315 B=0,00145 C=0,00113	
Ts3-6a			A=0,00224 B=0,00127 C=0,00099
Ts1-7	48	A=0,00753 B=0,00227 C=0,00433	
Ts1-7a			A=0,00666 B= 0,00212 C= 0,00389
Ts2-7		A=0,00567 B=0,00176 C=0,00185	

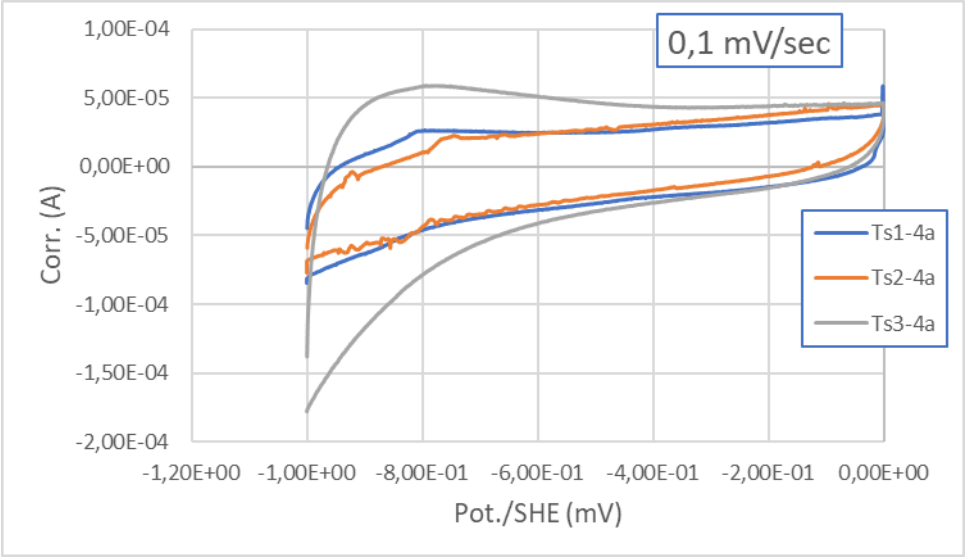
TEST	Tempo di contatto (h)	Tessuto iniziale	Tessuto finale
(n)		(g)	(g)
Ts2-7a			A=0,00505 B= 0,00175 C= 0,00172
Ts3-7		A=0,00126 B=0,00048 C=0,00061	
Ts1-8	24	A=0,00369 B=0,00388	
Ts1-8a			A=0,00300 B=0,00407
Ts2-8		A=0,00549 B=0,00259	
Ts2-8a			A=0,00557 B=0,00257

In **Tabella 5.9** sono state riportate le condizioni di prova dei diversi provini realizzati; in particolare, sono evidenziati i tempi di contatto tra i diversi tessuti e la miscela dei precursori durante la fase di trattamento idrotermale e le diverse pesate eseguite sulle diverse porzioni di tessuto prima e a fine ibridizzazione. Le caselle di color ocra si riferiscono alle porzioni di materiale utilizzato per la realizzazione degli elettrodi da sottoporre successivamente a caratterizzazione elettrochimica. Le prove sono state svolte con tre diverse tipologie di tessuto: Ts1 denominato DOE-SUQ1, Ts2 denominato DOE-SUQ2 e Ts3 denominato J. Per le tre tipologie di tessuto sono state eseguite delle deposizioni con diversi tempi di contatto: 24, 48 e 96 ore. In tabella sono stati riportati i pesi dei tessuti prima della loro introduzione in autoclave e gli stessi dopo il trattamento termico necessario per la ricristallizzazione del materiale elettrodico eventualmente depositatosi sulle fibre del tessuto. Inizialmente, si è tentato di determinare il quantitativo di materiale attivo depositato tramite pesata; le differenze negative registrate in molti casi hanno indicato che il metodo della pesata risulta inadeguato per una corretta stima del materiale depositato. I tessuti si presentano piuttosto delicati e durante le manipolazioni a cui sono sottoposti per l'ottenimento del campione finale è possibile avere una inevitabile perdita di materiale con conseguente errore nella determinazione della pesata.

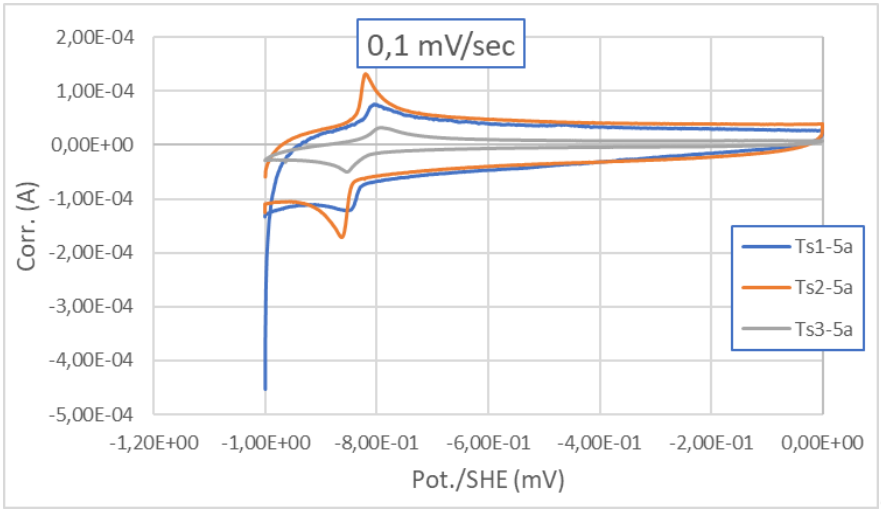
La **Figura 5.30** riporta le misure CV eseguite sui tre tessuti (Ts1, Ts2 e Ts3) relativi ai test 1, 4 e 5 svolti rispettivamente con tempi di contatto di 24, 96 e 48 ore (vedi **Tabella 5.9**).



a)



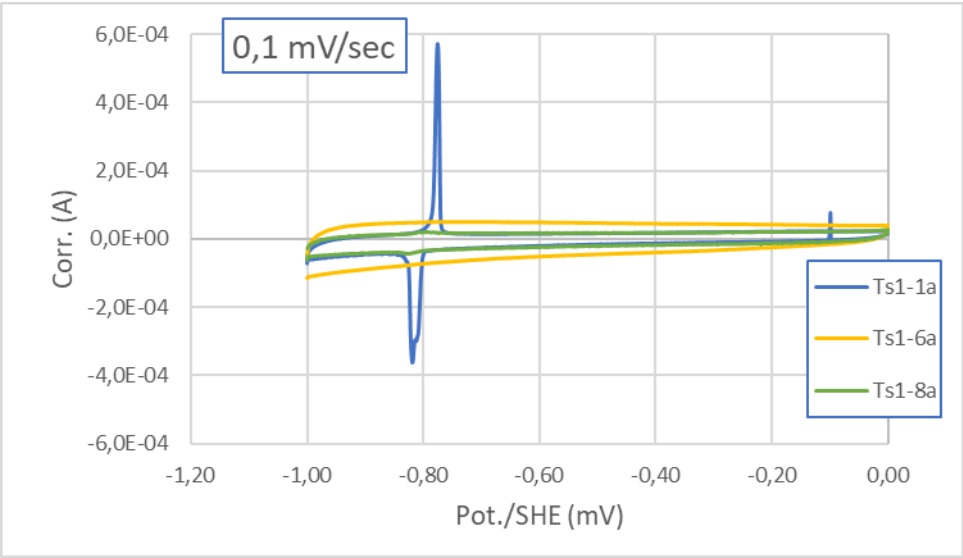
b)



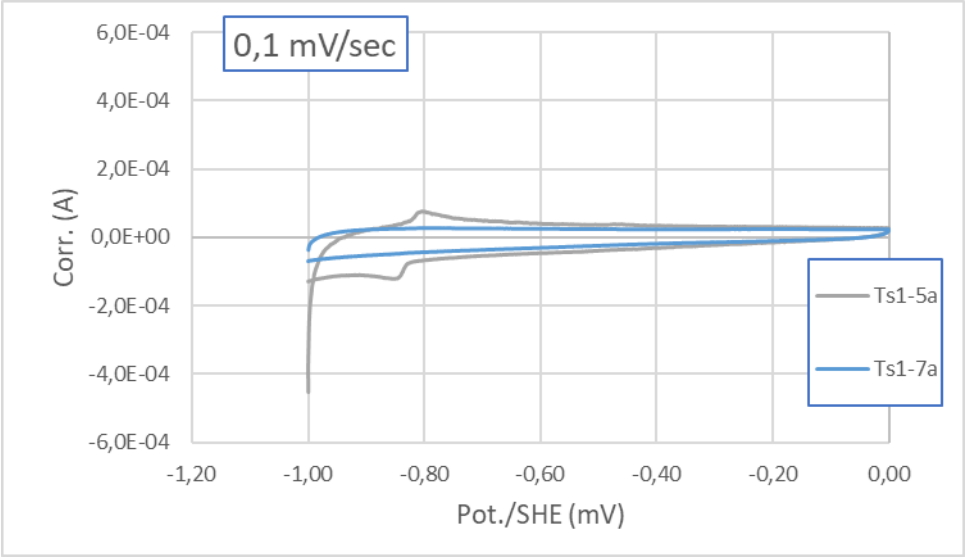
c)

Figura 5.30: Misure di CV svolte a 0,1 mV/sec: a) sui provini Ts1-1a, Ts2-1a, Ts3-1a, b) sui provini Ts1-4a, Ts2-4a, Ts3-4a, c) sui provini Ts1-5a, Ts2-5a, Ts3-5a.

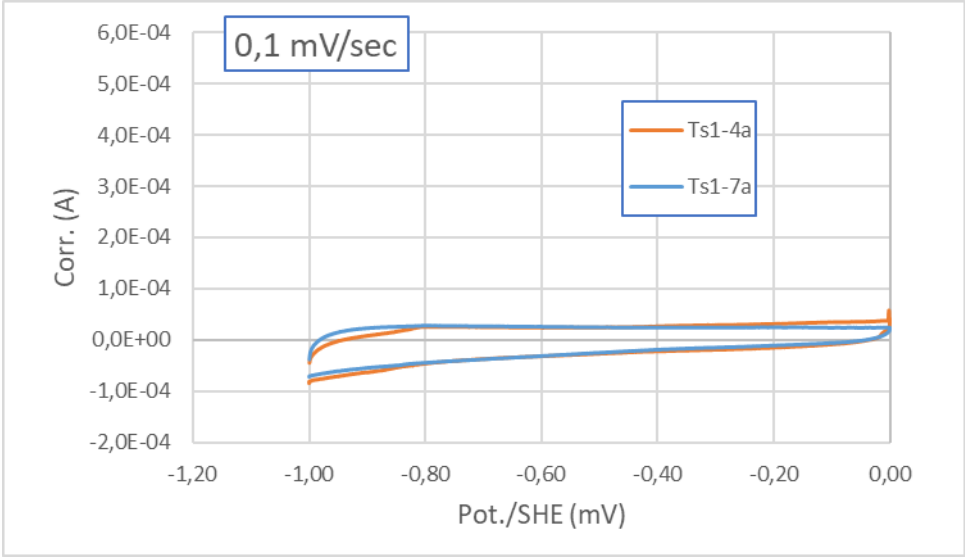
Dalla **Figura 5.30**risulta evidente un effetto del tempo di contatto. Le curve relative ai campioni ottenuti nei test con tempi di contatto di 24 ore riportate in **Figura 5.30a** risultano ben definite e si individuano i picchi di ossidoriduzione associati alla specie titanio durante i processi di intercalazione e deintercalazione dello ione sodio all'interno della struttura cristallina dell'NTP. Tale effetto è praticamente assente nella **Figura 5.30b**, relativa ai campioni ottenuti nei test eseguiti con tempi di contatto di 96 ore, dove le curve presentano la caratteristica forma associabile ad un puro comportamento faradico del materiale. Infine, nella Figura 5.30c relativa ai campioni prodotti nei test con tempi di contatto di 48 ore i picchi sono solamente accennati, evidenziando un tenore di materiale attivo presente sulle fibre del tessuto molto contenuto. Ciò suggerisce che il prolungamento del tempo di contatto oltre le 24 ore causa o una diminuzione del quantitativo di materiale depositato sul supporto di tessuto o un sensibile degrado del materiale NTP di interesse con perdita delle sue caratteristiche elettrodiche. Un ulteriore dato che è possibile osservare dalla **Figura 5.30a** è che l'altezza dei picchi associati al tessuto 1 (Ts1) è superiore rispetto ai provini Ts2 e Ts3; poiché l'altezza dei picchi, o meglio l'area sottesa, è proporzionale alla quantità di materiale elettrodico presente ciò evidenzia una maggiore facilità di deposizione del materiale di interesse sul tessuto denominata DOE-SUQ1.
Ulteriori test sono stati eseguiti in analoghe condizioni sperimentali a quelle indicate dai test precedenti; le curve CV eseguite sulle diverse tipologie di tessuto in funzione dei tempi di contatto hanno evidenziato che questa tecnica risulta scarsamente riproducibile.



a)



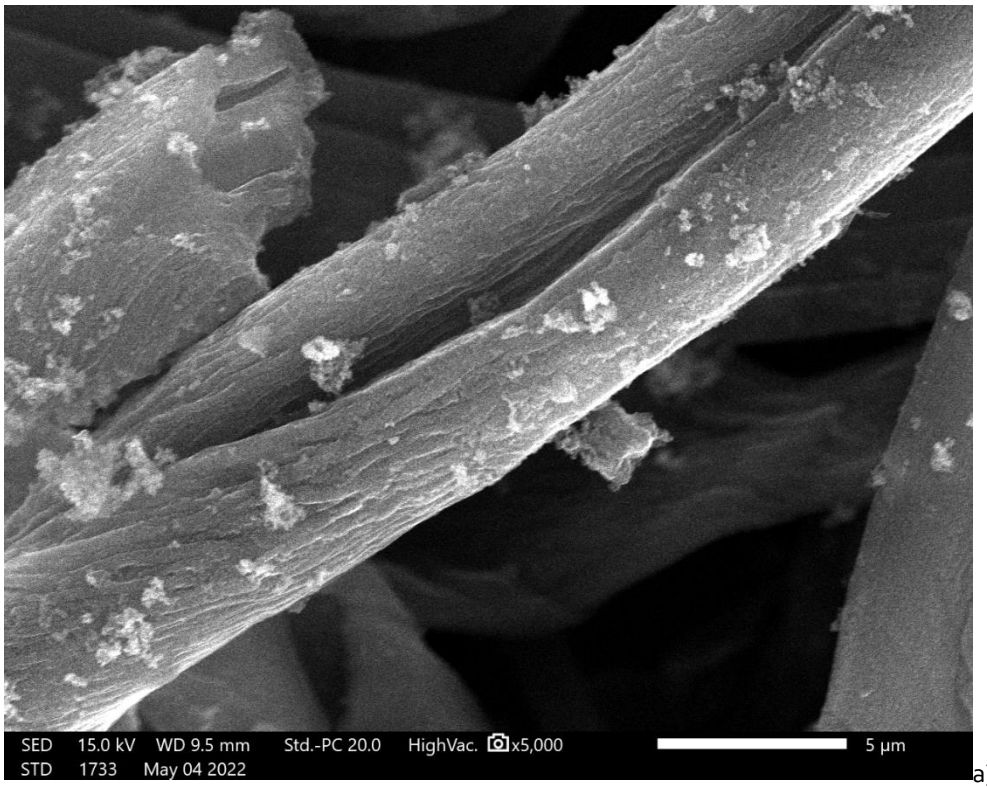
b)



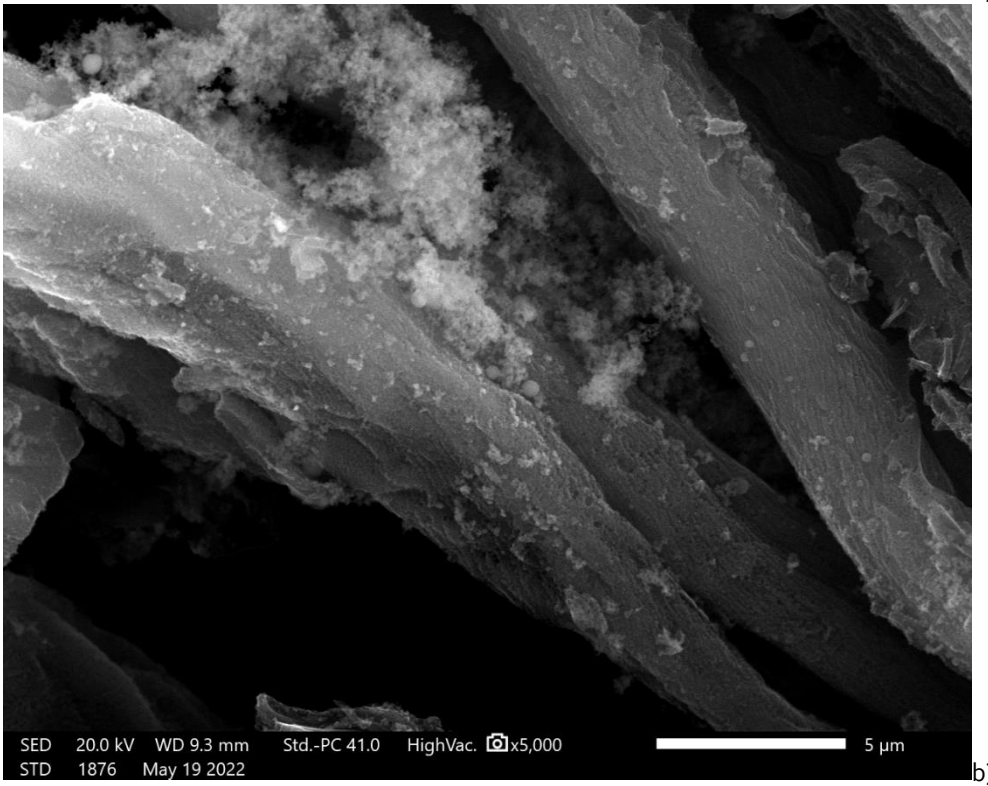
c)

Figura 5.31: Misure di CV eeguite con tessuto Ts1 per tempi di contatto di 24 (a), 48 (b) e 96 ore (c)

La **Figura 5.31** evidenzia che solo il test Ts1-1a (**Figura 5.31a**) ha evidenziato la presenza di materiale attivo sulla superficie delle fibre di tessuto. L'assenza dei picchi di ossidoriduzione negli altri casi evidenzia la quasi completa assenza di materiale attivo depositato sul tessuto.
Analoghi risultati sono stati ottenuti anche con i tessuti Ts2 e Ts3.



a)



b)

Figura 5.32: osservazioni SEM dei provini Ts1-1a (a) e Ts2-1a (b)

Le osservazioni SEM riportate in **Figura 5.32** relativamente ai campioni Ts1-1a (particolare a) e Ts2-1a (particolare b) mettono in evidenza che in Ts1 il materiale attivo NTP rilevato sul tessuto è

ben adeso alla superficie delle fibre, mentre nel Ts2 forma agglomerati tra le fibre. Il materiale attivo presente nel campione Ts2, pur apparendo in quantità superiore, non esibisce le corrette proprietà di scambio elettronico necessarie allo svolgimento dei processi di intercalazione – deintercalazione del sodio, fornendo una risposta capacitiva inferiore. Gli altri provini analizzati hanno evidenziato una completa assenza di materiale attivo sulla superficie e tra le fibre dei tessuti.

5.6 Risultati dei test di ibridizzazione con composti di natura inorganica

Nel corso della precedente annualità [4] sono stati svolti alcuni test di ibridizzazione con carbonio di origine inorganica, come *conductive carbon* (CC), *carbon nano tube* (CNT) e altre fonti, additivate in fase di sintesi idrotermale del materiale NTP. I risultati ottenuti non avevano evidenziato un elevato effetto di ibridizzazione e pertanto si è voluto verificare la possibilità di ibridizzare il materiale NTP durante la sua reazione di sintesi eseguita mediante processo allo stato solido. In **Tabella 5.10** sono riportati due campioni realizzati con questa tipologia di sintesi; il campione Ti22a si riferisce al materiale puro e il Ti23a si riferisce alla sintesi di un materiale ibridizzato con l'impiego di una miscela CNF/CC al 50% ottenuto impiegando le stesse condizioni di sintesi del materiale puro. I due materiali sono stati caratterizzati elettrochimicamente per verificare un confronto diretto.

Tabella 5.10: test eseguiti con altre fonti di carbonio

TEST	altra fonte "C"	CND (S/m)	"C" TGA	Rutile TiO_2	Anatase TiO_2	TiP_2O_7	NTP $NaTi_2(PO_4)_3$
(n)			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ti-22a						1,5	98,2
Ti-23	CNF 5%+CC 5% (0,045g + 0,045g)				0,3		
Ti-23a	---	1,34	7,48	0,4	0,4	1,6	94,2

La **Figura 5.33** mette a confronto la risposta in termini di corrente circolante sull'elettrodo di lavoro (materiale elettrodico) in funzione del potenziale applicato; le curve si riferiscono ai test svolti a 0,1 mV/sec ed è evidente che il materiale Ti22a non ha una conducibilità elettronica tale da supportare le reazioni di interesse. Al contrario, il campione Ti23a mostra i caratteristici picchi di intercalazione.

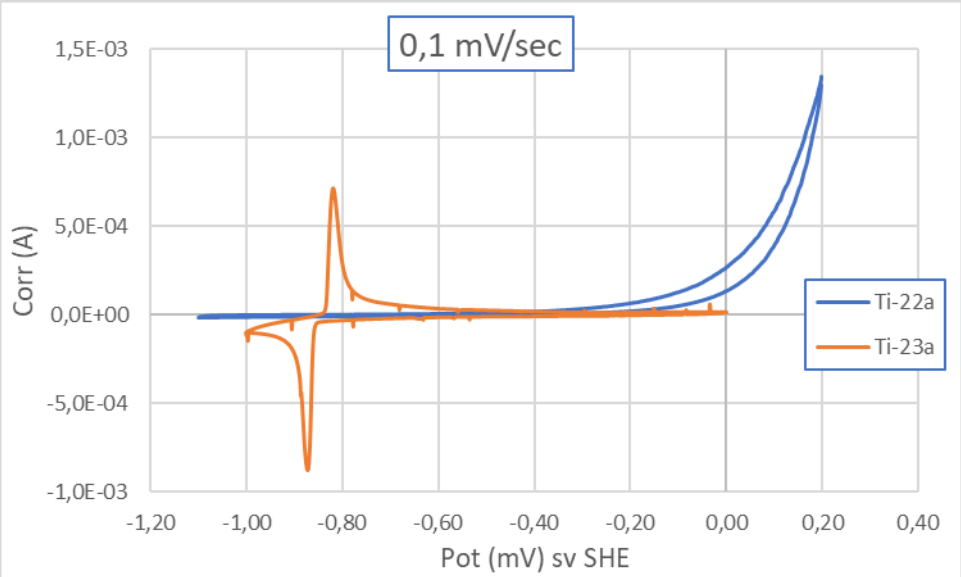
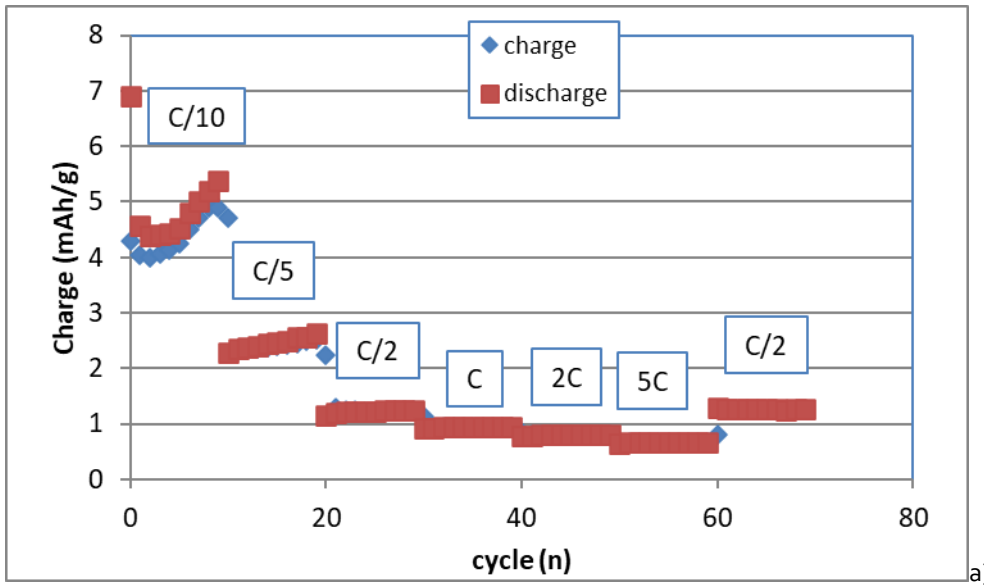
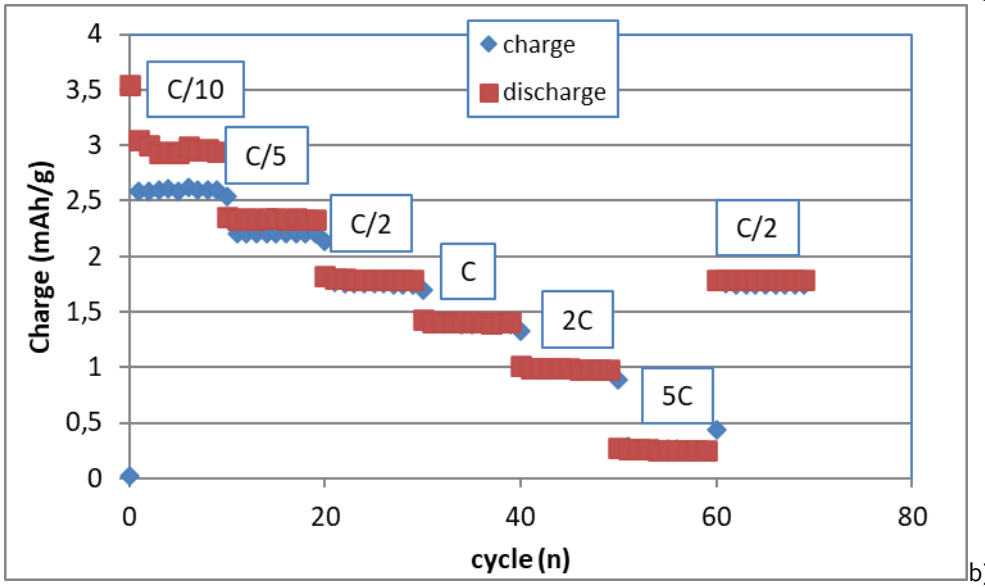


Figura 5.33: Misure di CV dei materiali Ti22a e Ti23a.

In **Figura 5.34** sono riportate le misure di carica e scarica eseguite sui provini Ti-22a (a) e Ti23a (b) che mostrano risposte in termini di capacità estremamente contenute. Infatti, si evidenziano valori di capacità iniziale rispettivamente di circa 4 e 3 mAh/g, contro un valore teorico atteso di circa 133 mAh/g. Il materiale ibridizzato mostra una riduzione della capacità che è determinata dalla velocità di carica applicata e si riduce progressivamente, mentre il provino Ti22a subisce una riduzione di circa il 50% già a C/5 e con correnti di C/2 si ha una riduzione di circa il 75% del valore iniziale. In seguito ai bassi valori di capacità forniti dai due provini si è deciso di non proseguire ulteriormente con lo svolgimento dei test di carica e scarica ad elevate velocità.



a)



b)

Figura 5.34: Misure di carica e scarica eseguiti sui provini Ti-22a (a) e Ti-23b (b)

6 - CONCLUSIONI

L'analisi dei risultati ottenuti viene di seguito suddivisa in funzione della fonte di carbonio utilizzata per i processi di ibridizzazione.

Glucosio

I test di ibridizzazione con il glucosio come fonte del carbonio sono stati eseguiti utilizzando diverse tecniche di miscelazione tra il materiale elettrodico (NTP) e il glucosio, i test sono stati condotti variando i rapporti di miscelazione tra i due componenti. I test di caratterizzazione hanno evidenziato da una parte che le caratteristiche cristallografiche e la morfologia del materiale elettrodico non subiscono alterazioni rispetto allo stesso realizzato per via idrotermale. I test di caratterizzazione elettrochimica hanno evidenziato che i materiali ibridizzati presentano alle basse velocità di polarizzazione valori di capacità piuttosto elevati (circa 100 mAh/g), ma decadono molto velocemente all'aumentare della densità di corrente applicata. Tale riduzione è sensibilmente superiore per i materiali ottenuti per miscelazione meccanica (turbula) rispetto ai materiali realizzati utilizzando la tecnica atta alla formazione del sol gel.

Acido Citrico

Con l'acido citrico, come fonte di carbonio, sono state utilizzate due tecniche di miscelazione: la formazione del sol gel e la miscelazione meccanica. I test sono stati svolti operando con diversi rapporti tra i due componenti. I dati ottenuti hanno evidenziato che la tecnica sol gel porta alla sintesi di materiali con uno stato di ibridizzazione migliore rispetto a quelli ottenuti per miscelazione meccanica. Inoltre, un aumento del tenore di glucosio ha portato ad un aumento della conducibilità elettronica e ad un generico aumento della capacità del materiale ibridizzato. I test hanno evidenziato che un'efficienza ottimale, in termini di risposta capacitiva del materiale ibridizzato, è conseguita con un rapporto tra NTP e Acido citrico di circa 0,31 (0,2gNTP/0,6g Ac.Cit.). I valori di capacità degli elettrodi realizzati direttamente con il materiale ibridizzato hanno mostrato una capacità iniziale che si attesta a circa 100 mAh/g, ma alle alte velocità di corrente il sistema subisce riduzioni anche dell'ordine del 70% del valore iniziale. Questo andamento mostrato dal materiale ibridizzato ha suggerito che lo "strato" di carbonio formatosi in fase di ibridizzazione, pur comportando un aumento della conducibilità elettronica del materiale stesso riscontrabile nei valori di capacità determinata alle basse velocità di corrente, non è in grado di supportare lo scambio elettronico alle alte velocità di corrente. Pertanto, sono stati condotti test dove è stato aggiunto altro materiale carbonioso conduttivo (circa 10%) durante la fase di realizzazione dell'elettrodo. I risultati conseguiti hanno evidenziato che gli elettrodi così realizzati mostrano capacità iniziali anche superiori a 100 mAh/g (es Ti-35aBis e Ti-35aTris) e a velocità di 40C si registrano capacità dell'ordine di circa 50 mAh/g.

Polianilina

I test di polimerizzazione della polianilina in presenza delle polveri del materiale elettrodico hanno portato alla realizzazione di materiale ibridizzato con capacità estremamente basse; in particolare si determinano capacità iniziali inferiori a 10 mAh/g.

Tessuti

I test hanno evidenziato una elevata potenzialità di questa tecnica che di contro si è dimostrata poco riproducibile e soggetta ad una elevata difficoltà nella stima del materiale elettrodico depositato sulle fibre del tessuto.

Fonti inorganica

Nel corso delle precedenti annualità erano già stati svolti test di ibridizzazione con materiali carboniosi quali ad esempio AC e CC additivati ai precursori in fase di sintesi idrotermale del

materiale elettrodico NTP che avevano però mostrato risultati non particolarmente positivi. Nel periodo di riferimento si è voluto verificare se l'aggiunta del materiale carbonioso ai precursori dell'NTP in fase di sintesi allo stato solido potesse far conseguire un miglior risultato. Come per i test precedenti si sono determinate capacità estremamente basse anche alle basse velocità di corrente (C/5).

In definitiva i migliori risultati prestazionali si sono raggiunti operando il processo di ibridizzazione con acido citrico mediante tecnica sol gel e additivando al materiale ibridizzato così ottenuto un ulteriore tenore di AC e CNF dell'ordine del 10% . I risultati conseguiti evidenziano che è necessario approfondire il comportamento di questi elettrodi analizzando il loro comportamento per lunghi periodi di ciclazione e verificando l'influenza della geometria dell'elettrodo realizzato sulle prestazioni elettrochimiche, studiando in particolare l'effetto dello spessore dell'elettrodo. Infine, le attività future verranno finalizzate allo studio dell'effetto associato all'impiego di altri elettroliti acquosi (tipologia dell'anione, concentrazione e pH della soluzione) in relazione al materiale elettrodico impiegato per l'anodo ed il catodo. Infine verrà studiata, progettata e realizzata una cella elettrochimica interamente costituita da materiali realizzati presso i laboratori RSE.

7 - BIBLIOGRAFIA

[1] C. Carmela, «Il dimensionamento di un Sistema di Accumulo,» Siemens, 14 03 2017. [Online]. Available: https://www.voltimum.it/articolo/news-costruttori/dimensionamento-di-un-sistema-di-accumulo.

[2] S. M. Radaelli Mariano, «identificazione del materiale catodico, ottimizzazione del processo di sintesi e relativa caratterizzazione,» 2019.

[3] M. S. Radaelli Mariano, «Identificazione del materiale anodico, ottimizzazione del processo di sintesi e relativa caratterizzazione e sviluppo del processo di ibridizzazione del materiale catodico con carbone attivo,» RSEspa - Prot. 20010820, milano, 2020.

[4] M. M.Radaelli, «Cella ibrida: sviluppo del processo di ibridizzazione del materiale anodico e realizzazione di prima cella ibrida,» RSEspa - Prot.21011868, 2021.

[5] J. e. al., «Na0.44MnO2 as a promising cathode material for high-performance aqueous sodium-ion batteries,» *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 886, 2021.

[6] M.Soleimanzade, «Charging process of NaMnO electrode in acqueous electrolytes,» *elettrochimica acta,* vol. 426, 2022.

[7] F. e. al., «Na0,44MnO2 as cathode material for high performance aqueous sodium ione batteries,» *Journal of Power Sources,* vol. 326, 2016.

[8] D. Wang, «NASICON-Structured NaTi2(PO4)3 @C Nanocomposite as the Low Operation-Voltage Anode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries,» *ACS Applied Materials & Interfaces,* vol. 8, n. 3, p. 2238–46., 2016.

[9] Z. Huang, «Facile Solvothermal Synthesis of NaTi2(PO4)3/C Porous Plates as Electrode Materials for High-Performance Sodium Ion Batteries,» *Journal of Power Sources,* vol. 325, p. 474–81, 2016.

[10] G. Pang et al., «Enhanced Performance of Aqueous Sodium-Ion Batteries Using Electrodes Based on the NaTi2(PO4)3/MWNTs-Na0.44MnO2 System,» *Energy Technology,* vol. 2, n. 8, p. 705–712, 2014.

[11] D. Z.Li, «Towards high power high energy aqueous sodium-ion batteries: The NaTi 2(PO4)3/Na0.44MnO2system,» *Advanced Energy Materials,* vol. 3, n. 3, p. 290–294, 2013.

[12] P. C.Wu, «Synthesizing Porous NaTi2(PO4)3 Nanoparticles Embedded in 3D Graphene Networks for High-Rate and Long Cycle-Life Sodium Electrodes,» *ACS Nano,* vol. 9, n. 6, p. 6610–6618, 2015.

[13] H. Yan, «Core-Shell Structured NaTi2(PO4)3@polyaniline as an Efficient Electrode Material for Electrochemical Energy Storage,» *Solid State Ionics,* vol. 336, p. 95–101, 2019.

[14] H. D.Kong, «ealizing a long lifespan aluminum-ion battery through the anchoring effect between Polythiophene and carboxyl modified carbon nanotube,» *Electrochim. Acta.,* n. 395, 2021.

[15] H. L.Chen, «Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics,» *Nat. Commun.,* n. 7, 2016.

[16] W. Wu, «Using Intimate Carbon to Enhance the Performance of NaTi 2 (PO 4) 3 Anode Materials: Carbon Nanotubes vs Graphite,» *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 161, n. 4, pp. 561-567, 2014.

8 - ACRONIMI

Acronimo	Descrizione
AC	Active Carbon
Ac.Cit.	Acido Citrico
APS	Ammonio persolfato
CC	Conductive Carbon
CNF	Carbon Nano Fiber
CNT	Carbon Nano Tube
CV	Voltammetria ciclica
DSC	Anaisi termica differenziale
EtOH	alcool etilico
GCPL	galvanostatica ciclica a potenziale limitante
H_2O	acqua
LA	linea di attività
MWNT	Multi-wall Carbon Nanotubes
NH_3	ammoniaca
NMO	$Na_{0,44}MnO_2$
NTP	$NaTi_2(PO_4)_3$
pani	polianilina
Rds	Ricerca di Sistema
RPM	giri al minuto
RSE	Ricerca Sistema Elettrico
SEM	microscopia a scansione elettronica
SHE	Standard hydrogen electrode
SP	Set Point
TBT	tetra butil titanato
TEM	Trasmission electron microscopy
TGA	analisi termogravimetrica
WP	work pacage
XRD	spettroscopia a diffrazione raggi x