



## ***Relazione triennale sull'attività svolta***

### **RTD B – GSD 03/CHEM-06, SSD CHEM/06A (ex 03/B2, CHIM/07)**

<b><i>Introduzione Generale</i></b>	<b>1</b>
<b><i>Capitolo 1 - Attività di Ricerca</i></b>	<b>2</b>
1.1 – Materiali anodici avanzati a base carboniosa a partire da scarti agricoli	5
1.2 – Sintesi di nanocompositi C-Si da utilizzare come anodi nelle batterie Li-ione	23
1.3 – Nanotubi di carbonio decorati: studi di base propedeutici ad applicazioni in ambito sensoristico	29
1.4 – Nanotubi di TiO <sub>2</sub> in forma di array: sintesi di membrane autoportanti e decorazione con nanostrutture metalliche per batterie Li-ione e Na-ione	37
<b><i>Capitolo 2 - Attività Didattica</i></b>	<b>44</b>
<b><i>Capitolo 3 - Terza missione, disseminazione scientifica, attività progettuale, impegni istituzionali</i></b>	<b>45</b>

**Francesca Anna Scaramuzzo**

## ***Introduzione Generale***

La presente relazione riguarda il lavoro svolto nell'ambito del contratto triennale da ricercatrice a tempo determinato (legge 240/2010, art. 24, c.3, lett. B), SC 03/B2, SSD CHEM/06A (ex CHIM/07), a decorrere dal giorno 01/05/2022. La relazione è suddivisa in capitoli riguardanti rispettivamente l'attività di ricerca, l'attività didattica, le attività di terza missione, di disseminazione scientifica, di carattere progettuale e istituzionale. Si fornisce qui una panoramica generale, e si rimanda ai diversi capitoli per maggiori dettagli.

L'attività di ricerca, i cui principali risultati sono riportati nel Capitolo 1 della presente relazione, si è svolta su due piani paralleli: da una parte lo sviluppo di materiali avanzati, utilizzati essenzialmente per la conversione e l'accumulo di energia, e dall'altra la caratterizzazione di materiali per l'energia e il riconoscimento molecolare. Per quanto riguarda i materiali per la conversione e l'accumulo di energia, sono state portate avanti attività riguardanti lo sviluppo di (i) anodi nanostrutturati a base di  $\text{TiO}_2$  per batterie Li-ione e Na-ione, (ii) materiali nanostrutturati C-Si per batterie Li-ione, (iii) materiali micro e nanostrutturati a base carboniosa a partire da scarti agricoli, in particolare a partire dalle bucce di riso, per la realizzazione di supercapacitori e batterie Li-ione. È stata, inoltre, sintetizzata una serie di nanomateriali compositi 1D di tipo C@X (X = Ag, Au,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), su cui sono stati effettuati studi di base per la caratterizzazione delle proprietà meccaniche. Per quanto riguarda la caratterizzazione di materiali per l'energia e il riconoscimento molecolare, nell'ambito di consolidate collaborazioni con gruppi dell'ENEA, del Dipartimento di Chimica di *Sapienza* Università di Roma e dell'Istituto Superiore di Sanità, sono stati caratterizzati tramite assorbimento atomico e microscopia a forza atomica nanomateriali a base carboniosa (nanotubi di carbonio tal quali e funzionalizzati, grafene e grafene ossido), materiali compositi (particelle inorganiche funzionalizzate), aggregati proteici.

L'attività didattica, riportata in dettaglio nel Capitolo 2, è stata svolta essenzialmente nell'ambito del corso di Laurea Magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*. Per quanto riguarda la didattica frontale, è stato erogato il corso di *Chemistry for Nanotechnology*, dedicato agli studenti internazionali (9 CFU, 90 ore di lezione frontale), a cui è stata aggiunta a partire dall'anno accademico 2024/2025 l'UDI da 3 CFU (30 ore di lezione frontale) del corso di *Tecniche Chimiche e Processi Industriali per la Produzione di Micro e Nano Materiali*. Sono stata, inoltre, impegnata nell'erogazione del pre-corso da 10 ore di *Fundamentals of Chemistry*. Ho partecipato a varie commissioni d'esame, commissioni di laurea e di dottorato. Infine, per potenziare le mie capacità didattiche ho seguito le attività previste dall'Ateneo nell'ambito del Programma QuiD (Capitolo 2).

L'attività di ricerca svolta nel corso dei 3 anni da RTD-B è strettamente connessa all'attività progettuale, che mi ha consentito di ottenere una serie di finanziamenti come PI e co-PI da parte di Enti nazionali sulla base di bandi competitivi e non competitivi. I dettagli dell'attività progettuale e l'entità dei finanziamenti ottenuti sono riportati nel Capitolo 3 della presente relazione. Il Capitolo 3 riporta anche le attività di terza missione, le altre attività istituzionali, e i risultati di disseminazione scientifica in termini di pubblicazioni a stampa e partecipazioni a congresso.

Da rilevare, infine, il fatto che nel corso dei 3 anni di contratto da RTD-B ho usufruito di 3 mesi di congedo obbligatorio per maternità, dal 05 febbraio al 05 maggio 2024.

## Capitolo 1 - Attività di Ricerca

Secondo l'agenzia internazionale per l'energia (IEA), la domanda mondiale di energia è attualmente soddisfatta all'80% dai combustibili fossili, cioè carbone, gas naturale e petrolio.<sup>1</sup> D'altra parte, tale percentuale attualmente è in diminuzione: la progressiva sostituzione (idealmente l'eliminazione) delle fonti fossili combustibili, vale a dire la transizione energetica, è ormai una realtà imprescindibile, e l'agenzia internazionale per le energie rinnovabili prevede che, entro il 2050, due terzi dell'energia mondiale saranno ottenuti da fonti di energia rinnovabile.<sup>2-3</sup> In questo contesto, lo sviluppo e la combinazione di tecnologie energetiche e processi sostenibili per lo sfruttamento di materie prime secondarie (ad esempio rifiuti industriali o agricoli e biomasse) ricopre un ruolo cruciale.<sup>4-5</sup> Inoltre, poiché la disponibilità delle fonti di energia verde dipende da numerose variabili ambientali ed è estremamente discontinua, la sostenibilità non può essere separata dallo sviluppo di sistemi di conversione energetica e di accumulo efficienti.<sup>6</sup> Tale sviluppo include la progettazione e la fabbricazione di materiali per elettrodi<sup>7-8-9</sup>, l'avanzamento di tecnologie di nuova generazione<sup>10-11</sup> e l'ottimizzazione della geometria.<sup>12</sup> Anche i metodi di caratterizzazione svolgono un ruolo cruciale, fornendo informazioni sulla superficie dell'elettrodo e l'interno dei dispositivi, anche in situ e *operando*.<sup>13-14</sup>

I sistemi di accumulo più comuni disponibili in commercio per dispositivi elettronici portatili sono le batterie agli ioni di litio (LIB). Quelle più comunemente utilizzate prevedono, di solito, l'uso di un catodo costituito da ossidi misti o sali (es.  $\text{LiCoO}_2$  o  $\text{LiFePO}_4$ ) in grado di rilasciare  $\text{Li}^+$  in fase di carica e legarlo in fase di scarica, senza che la sua struttura subisca variazioni chimico-fisiche e morfologiche significative. L'anodo, invece, è normalmente a base di grafite. Il meccanismo di funzionamento sfruttato è noto come intercalazione/deintercalazione: durante la carica, gli ioni di litio provenienti dal catodo vengono trasportati attraverso l'elettrolita e inseriti tra gli strati di grafite, mentre l'operazione è inversa durante la scarica, come schematizzato in Figura 1. Nonostante questa configurazione sia ampiamente sfruttata, presenta alcuni limiti evidenti, per cui è necessario sviluppare sistemi alternativi. In particolare:

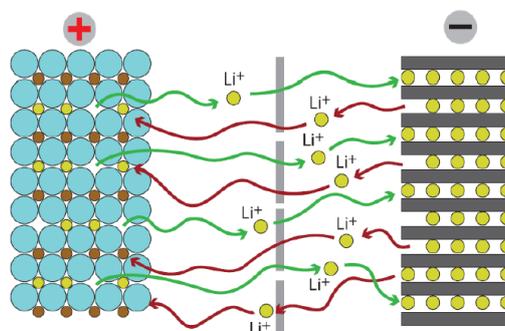


Figura 1. Schema di una batteria Li-ione e del suo funzionamento nel corso dei cicli di carica (frecce verdi) e scarica (frecce rosse).

(i) la grafite può intercalare  $\text{Li}^+$  in rapporto 1:6 (in pratica 1 solo ione per esagono), con un aumento della distanza interpiano del 10% e un'espansione del singolo piano < 1%.<sup>15</sup> Tali valori sono responsabili

<sup>1</sup> *Science Talks* **2023**, 5, 100125

<sup>2</sup> *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, 143, 110905

<sup>3</sup> *J. Environ. Manage.* **2023**, 326, 116598

<sup>4</sup> A. Dell'Era, M. Pasquali, G. Tarquini, F.A. Scaramuzzo, P. De Gasperis, P.P. Prosini, A. Mezzi, R. Tuffi, L. Cafiero, *Solid State Ion.* **2018**, 324, 20 – 27

<sup>5</sup> *Bioenergy Res.* **2022**, 15, 1820

<sup>6</sup> *Innovation and Green Development* **2024**, 3, 100134

<sup>7</sup> A. Dell'Era, M. Pasquali, E.M. Bauer, S. Vecchio Cipriotti, F.A. Scaramuzzo, C. Lupi, *Materials* **2018**, 11, 56

<sup>8</sup> A. Dell'Era, F.A. Scaramuzzo, M. Stoller, C. Lupi, M. Rossi, D. Passeri, M. Pasquali, *Applied Sciences* **2019**, 9, 1913

<sup>9</sup> *J. Energy Storage* **2023**, 74, 109253

<sup>10</sup> G. Tarquini, A. Dell'Era, P.P. Prosini, F.A. Scaramuzzo, C. Lupi, M. Pasquali, *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 870, 114239

<sup>11</sup> *J. Power Sources* **2020**, 451, 227768

<sup>12</sup> *Fuel* **2023**, 335, 127083

<sup>13</sup> D. Dini, F. Cognigni, D. Passeri, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, M. Rossi, *J Electrochem Soc*, **2021**, 168, 126522

<sup>14</sup> F. Cognigni, M. Pasquali, P.P. Prosini, C. Paoletti, A. Aurora, F.A. Scaramuzzo, M. Rossi, *ChemElectroChem*, **2023**, 10, e202201081.

<sup>15</sup> *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 15, A558–A566.

dell'estrema sicurezza degli anodi a base grafica, ma allo stesso tempo determinano una capacità teorica di 372 mAh/g, attualmente ritenuta insufficiente per molte applicazioni. È quindi necessario sviluppare sistemi che si basino su materiali diversi, ad esempio del tipo *hard carbon*, eventualmente ottenuti da materiali di scarto, oppure compositi, come si evince dal grafico in Figura 2.

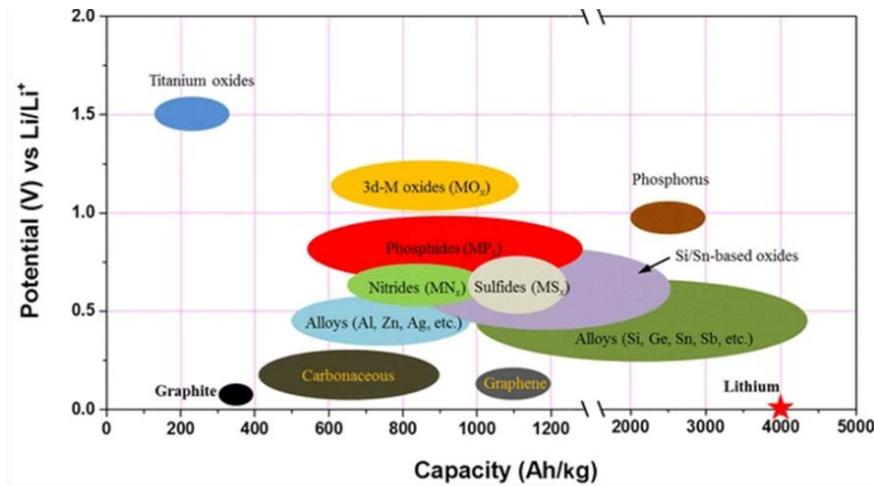


Figura 2. Confronto tra le capacità specifiche dei principali materiali utilizzati come anodi in batterie Li-ione.

- (ii) nei primissimi cicli, le reazioni all'interfaccia elettrodo/elettrolita determinano la degradazione dell'elettrolita con conseguente formazione di un film di passivazione sull'elettrodo, denominato *solid/electrolyte interface* (SEI), responsabile dell'elevata perdita di capacità osservata tra il primo ciclo e quelli successivi, ma anche della sua protezione da un ulteriore degrado,<sup>16</sup>
- (iii) il litio è un cosiddetto *critical raw material*, ed è quindi necessario andare oltre la tecnologia del litio, sfruttando elementi più disponibili come sodio, potassio, calcio o zinco,<sup>17</sup> o progettando sistemi di accumulo alternativi, quali i supercapacitori. I materiali più promettenti come anodi per le batterie Na-ione sono riportati in Figura 3.

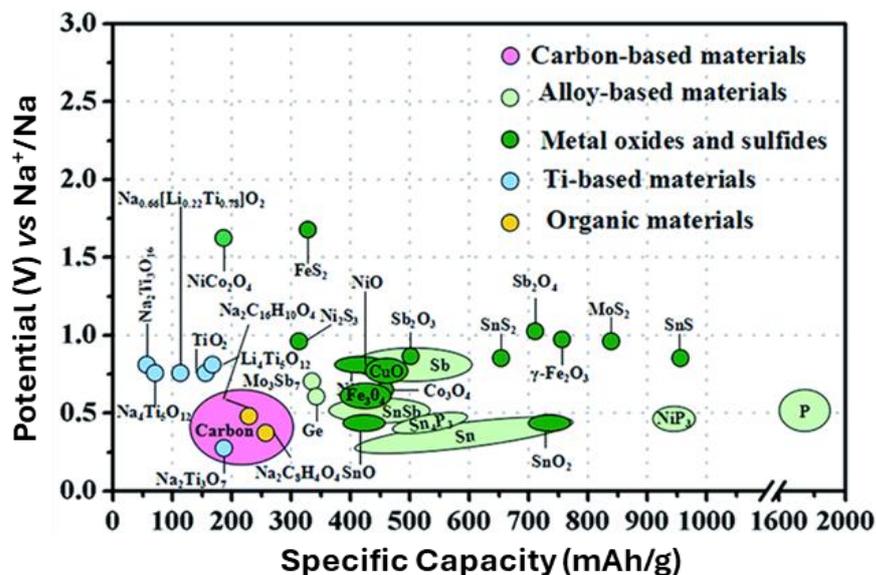


Figura 3. Confronto tra le capacità specifiche dei principali materiali utilizzati come anodi in batterie Na-ione.

<sup>16</sup> ACS Energy Lett. 2022, 7, 1446

<sup>17</sup> J. Alloys Compd. 2020, 817, 153261

A partire da queste considerazioni di carattere generale, nel corso del triennio ho sviluppato materiali per sistemi di accumulo del tipo *Li-ion* e *beyond Li-ion*, con l'ottica di contribuire al superamento dei limiti sopra esposti. Le diverse linee di attività sono descritte nel dettaglio di seguito.

Parallelamente a questa attività, ho contribuito allo sviluppo e alla caratterizzazione morfologica, composizionale ed elettrochimica, essenzialmente tramite microscopia a forza atomica, assorbimento atomico, ed esperimenti di carica/scarica in galvanostatica di una serie di campioni, tra cui:

- (i) materiali catodici del tipo LNMO per batterie Li-ione e Na-ione (collaborazione con ENEA)
- (ii) batterie Li-ione e Na-ione sviluppate su scala laboratoriale di tipo *coin* e *pouch* in configurazione di semicella e cella intera (collaborazione con ENEA)
- (iii) batterie commerciali (collaborazione con ENEA)
- (iv) nanomateriali a base carboniosa di tipo 0D, 1D e 2D, tal quali e decorati con molecole organiche (collaborazione con gruppi dei Dipartimenti SBAI, Chimica e Chimica e Tecnologie del Farmaco di Sapienza)
- (v) nanomateriali inorganici, polimerici e ibridi 0D e 2D funzionalizzati covalentemente con molecole organiche per applicazioni di tipo ambientale, optoelettronico, biomedico (collaborazione con gruppi del Dipartimento di Chimica di Sapienza)
- (vi) aggregati proteici di tipo  $\beta$ -amiloide ottenuti in laboratorio in condizioni standard e in assenza di gravità (sulla Stazione Spaziale Internazionale)

La mia attività nell'ambito delle linee di ricerca sopra riportate non è da intendersi come meramente tecnica. Al contrario, in questi casi la padronanza dell'uso di alcuni strumenti, la capacità di interpretare correttamente i risultati ottenuti nel contesto scientifico di riferimento e di comunicarli in maniera puntuale e dettagliata hanno permesso di ottenere informazioni rilevanti per comprendere e monitorare il funzionamento dei sistemi in esame. Come si può facilmente immaginare, queste collaborazioni hanno assorbito molti mesi/persona di lavoro, ma per brevità si preferisce tralasciarle in questa relazione, focalizzandosi solo sui progetti interamente sviluppati da me, alcuni dei quali ancora in corso d'opera.

## 1.1– Materiali anodici avanzati a base carboniosa a partire da scarti agricoli

In un'ottica di economia circolare e transizione ecologica, è necessario non solo abbattere l'uso di combustibili fossili e sfruttare al meglio le fonti di energia pulita, ma anche minimizzare lo sfruttamento delle materie prime. In questo contesto, nel corso del triennio mi sono occupata di recupero di scarti agricoli, fonti naturali di carbonio, al fine di ottenere *secondary raw materials* utili come materiali elettrodici. Tra tutti i possibili scarti agricoli, mi sono occupata in particolare di lolla di riso (*rice husk*, RH), un materiale estremamente abbondante e a basso costo. Di solito la lolla viene bruciata direttamente nei campi, e tale combustione emette gas serra, ossidi di azoto e anidride solforosa, con prevedibili conseguenze sull'ambiente. Di conseguenza, trasformare questo scarto in un prodotto ad alto valore aggiunto come un materiale elettrodico determina un virtuoso processo di termovalorizzazione, riducendo altresì la necessità di polimeri o altre costose fonti di carbonio per gli stessi scopi.<sup>18</sup> Nonostante queste premesse, esistono una serie di difficoltà che limitano l'uso del RH come materiale di partenza per la produzione di elettrodi. Tali difficoltà sono essenzialmente connesse alle metodologie di sintesi finora sviluppate, che non hanno portato ad ottenere area superficiale, struttura dei pori e porosità adeguate.

Come già accennato, oltre alle batterie Li-ione, i supercapacitori stanno diventando sempre più importanti grazie alle loro velocità di carica/scarica rapida (in pochi secondi), alla bassa densità di energia ma all'erogazione di potenza molto più elevata rispetto a un condensatore dielettrico o a una batteria agli ioni di litio e all'elevata stabilità ciclica. In base al metodo di accumulo della carica, i supercapacitori possono essere classificati come condensatori elettrici a doppio strato (EDCL), pseudocapacitori o supercapacitori ibridi. I supercapacitori utilizzano spesso elettrodi carboniosi, poiché garantiscono un'area superficiale elevata e controllabile, volume dei pori e distribuzione dimensionale ed elevata stabilità chimica. Inoltre, le strutture a base di carbonio possono funzionare con elettroliti acquosi, che offrono, nonostante una finestra di potenziale operativo bassa, una progettazione significativamente più semplice del dispositivo.<sup>19</sup>

Gli EDLC, schematizzati in Figura 4, mostrano un comportamento puramente capacitivo, sfruttando materiali elettrodici in grado di accumulare cariche sulle loro superfici, e quindi immagazzinare energia con l'adsorbimento o il desorbimento di ioni. Di conseguenza, la loro capacità è spesso determinata dalla superficie specifica disponibile sull'elettrodo che determina l'estensione dello strato di Helmholtz, dove gli ioni si accumulano sulla superficie carica.<sup>20</sup>

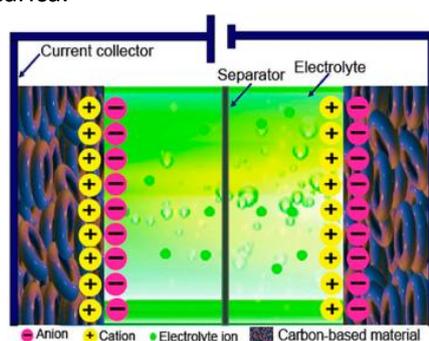


Figura 4. Rappresentazione schematica di un EDCL, come riportato in letteratura.<sup>20</sup>

Negli EDLC, l'energia elettrica viene immagazzinata mediante il processo elettrostatico di adsorbimento ionico, senza coinvolgere il trasferimento di carica faradica.<sup>21</sup> Questa caratteristica consente agli EDLC di avere densità di potenza elevate, alte velocità di carica-scarica ed eccezionali stabilità di ciclo.

<sup>18</sup> *Waste Management* **2017**, 59, 200.

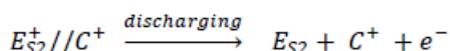
<sup>19</sup> *Energy Convers. Manag.* **2010**, 51, 2901

<sup>20</sup> *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4245

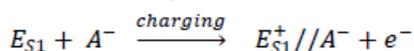
<sup>21</sup> *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A2171.

Il processo può essere espresso utilizzando le seguenti espressioni:

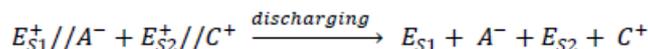
All'elettrodo negativo:



All'elettrodo positivo:



Nel suo complesso, il processo si può riassumere come:



Nelle espressioni sopra riportate,  $E_{S1}$  e  $E_{S2}$  rappresentano rispettivamente la superficie dell'elettrodo uno e due.  $A^-$  e  $C^+$  denotano anione e catione, mentre il simbolo // indica l'interfaccia tra la superficie dell'elettrodo e gli ioni dell'elettrolita.<sup>22</sup>

Durante il processo di carica, gli elettroni si spostano dall'elettrodo negativo all'elettrodo positivo attraverso un circuito esterno. Quando il sistema viene caricato, i cationi all'interno dell'elettrolita migrano verso l'elettrodo negativo, mentre gli anioni si spostano verso l'elettrodo positivo. Questo movimento porta alla creazione di un doppio strato all'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita.<sup>23</sup>

Nei supercapacitori la capacità del doppio strato è determinata dall'interfaccia tra l'elettrolita e gli elettrodi.

Questo valore di capacità può variare in base a fattori quali il tipo di elettrolita, le caratteristiche del materiale elettrodico (es. porosità) e le condizioni del sistema.<sup>24</sup>

Nelle soluzioni diluite, la componente diffusiva del doppio strato è tipicamente intorno a 100 Å.<sup>25</sup> I valori di capacità aumentano con l'aumento della superficie specifica dell'elettrodo e della concentrazione dell'elettrolita. La capacità superficiale ottimale degli EDLC con elettrodi di carbonio poroso è compresa tra 15 e 50  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ . Quando un supercapacitore viene caricato, gli ioni nell'elettrolita migrano verso l'elettrodo con carica opposta per bilanciare le cariche. Tale migrazione provoca la creazione di un doppio strato elettrico in ciascuna delle due interfacce tra l'elettrodo polarizzato e l'elettrolita. Dato

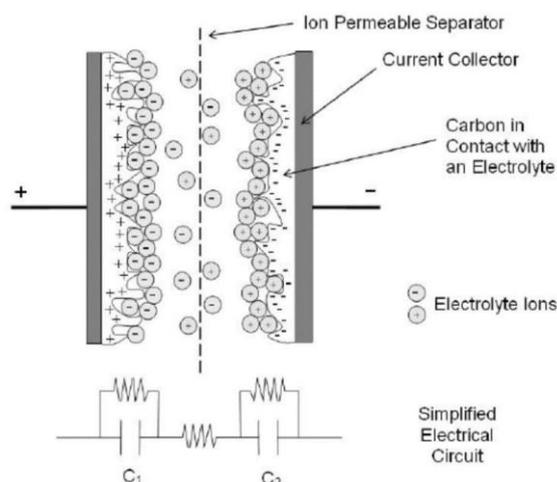


Figura 5. Schema di un supercapacitore a due elettrodi e il suo circuito equivalente.

che ciascun contatto elettrodo-elettrolita funge da condensatore separato, la capacità totale della cella può essere vista come la somma di due condensatori collegati in serie, come schematizzato in Figura 5.<sup>26</sup>

Per ottimizzare le prestazioni dell'elettrodo capacitivo del supercapacitore, altri fattori critici sono la scelta e la produzione del materiale. Gli elettrodi del supercapacitore devono essere termicamente e chimicamente stabili, elettricamente conduttivi, e devono possedere un'adeguata bagnabilità superficiale.<sup>27</sup>

I materiali a base di carbonio sono spesso utilizzati come elettrodi negli EDLC a causa della loro ampia area superficiale, basso costo, abbondanza naturale, ecocompatibilità e facilità di produzione. Le proprietà fisico-chimiche dei materiali a base di carbonio sono determinate dalla dimensione dei pori, che in genere è inferiore a 1 nm. Tipicamente, i materiali a base di carbonio immagazzinano le cariche all'interno di un

<sup>22</sup> Chem. Soc. Rev. **2012**, 41, 797.

<sup>23</sup> Appl. Phys. Lett. **2014**, 104, 133904.

<sup>24</sup> Nat. Mater. **2013**, 12, 518.

<sup>25</sup> Handb. Clean Energy System. **2016**, 1–25.

<sup>26</sup> Electrochimica Acta **2016**, 192, 110.

<sup>27</sup> Carbon **2001**, 39, 937.

doppio strato elettrochimico che si forma all'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita, invece che nella maggior parte del materiale. Questo è il motivo principale per cui la capacità si basa sull'area superficiale accessibile agli ioni dell'elettrolita.<sup>28</sup> Una varietà di materiali a base di carbonio, come aerogel, grafene, carbone attivo, nanotubi e fibre sono stati già impiegati con successo.

### 1.1.1 Aerogel di carbonio come elettrodi di supercapacitori

Nell'ambito della presente linea di attività, si è deciso di utilizzare aerogel di carbonio (CA) ottenuti da RH per la fabbricazione di elettrodi per supercapacitori. Questo perché i CA possiedono una struttura altamente porosa, elevata area superficiale e bassa densità. La loro elevata area superficiale, che va da centinaia a migliaia di m<sup>2</sup>/g, conferisce loro un ampio numero di siti elettrochimicamente attivi, che causano un aumento della capacità di accumulo di energia. Con pori interconnessi di diverse dimensioni, gli aerogel di carbonio facilitano la facile diffusione degli ioni elettroliti. La loro bassa densità, generalmente inferiore a 0,1 g/cm<sup>3</sup>, d'altra parte, consente di ottenere dispositivi elettrochimici leggeri e di piccole dimensioni, particolarmente utili nell'elettronica portatile. La loro elevata conduttività consente velocità di carica/scarica più rapide e una minore resistenza interna, con conseguente densità di potenza più elevata e migliori prestazioni complessive del dispositivo. Infine, la stabilità chimica e termica li rende adatti a tollerare condizioni di lavoro estreme come temperature elevate e ambienti corrosivi senza degradazioni.<sup>29</sup>

#### Sintesi dei CA e preparazione degli elettrodi

Per lo studio è stato utilizzato RH commerciale, macinato finemente prima dell'uso. Il processo di produzione dei CA ha previsto: (i) un pretrattamento in due fasi per eliminare la lignina, l'emicellulosa, la silice e le eventuali altre componenti inorganiche, (ii) la gelificazione, (iii) la liofilizzazione e (iv) la carbonizzazione ad alta temperatura.

La rimozione dell'emicellulosa e della lignina dalla lolla di riso è stata effettuata utilizzando una soluzione 1,4% w/w di clorito di sodio (NaClO<sub>2</sub>) e una soluzione 3,36 g/L di acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH). Per ciascuna sintesi, si è partiti da circa 11 grammi di RH, e per ogni grammo sono stati utilizzati 17 mL di soluzione. La miscela è stata posta sotto agitazione magnetica a 80°C per 1 h, filtrata su imbuto di Buchner e lavata fino a neutralità. L'intero processo è stato ripetuto quattro volte per garantire la rimozione completa di lignina ed emicellulosa. La lolla di riso trattata è stata poi essiccata a temperature intorno a 110°C fino a costanza di peso. La silice e l'emicellulosa aggiuntiva sono state rimosse mediante un successivo trattamento della lolla di riso delignificata con una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) 1 M. Per ogni grammo di lolla di riso delignificata sono stati utilizzati 8 mL di soluzione. La miscela è stata posta sotto agitazione magnetica a riflusso per 1 h, lasciata raffreddare, filtrata su imbuto di Buchner e lavata fino a neutralità. La cellulosa così ottenuta è stata poi essiccata a temperature intorno a 110°C fino a costanza di peso.

La cellulosa è stata sciolta in una soluzione di NaOH, urea e acqua (7:12:81% w/w), fino ad avere una concentrazione finale del 7% di cellulosa in massa. La miscela è stata posta in un bagno a ghiaccio e agitata con un agitatore magnetico. Dopo completa dissoluzione della cellulosa, la miscela è stata riscaldata a 50°C sotto agitazione magnetica per almeno 8 h o comunque fino alla formazione di un gel stabile. Per rigenerare il gel, è stata aggiunta acqua distillata a intervalli regolari per rimuovere NaOH e urea in eccesso fino a neutralità. Ciascun gel umido è stato refrigerato e liofilizzato a -50°C per 4 h, trasferito in recipienti di quarzo, inserito in un forno tubolare e carbonizzato a 800°C per 2 h in atmosfera di argon. Il sistema è stato quindi lasciato raffreddare naturalmente a temperatura ambiente, ottenendo così gli aerogel di carbonio. La sintesi è riassunta nello schema riportato in Figura 6.

<sup>28</sup> *Journal of Power Sources* **2014**, 268,584.

<sup>29</sup> *Materials Today Communications* **2024**, 38, 108134.

Gli elettrodi sono stati fabbricati mescolando CA, PVDF e *carbon black* (80:10:10) e testati in celle T a due elettrodi assemblate in configurazione simmetrica.

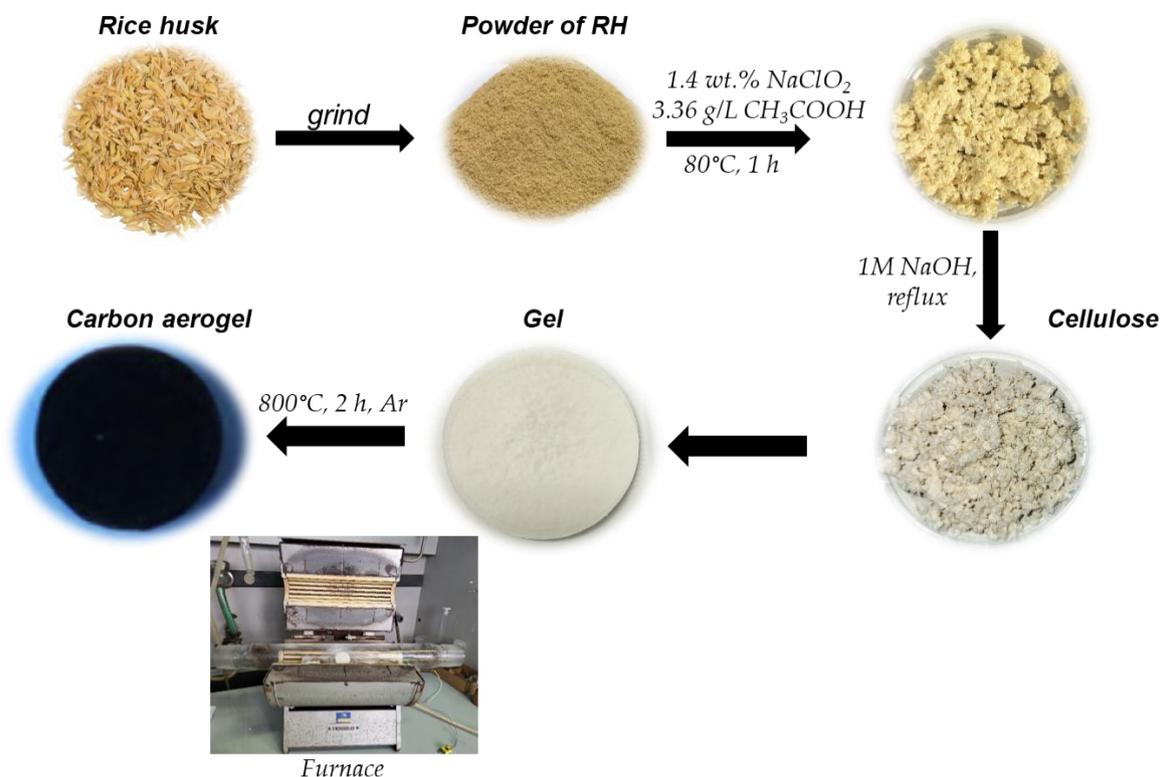


Figura 6. Schema del processo sintetico messo a punto per la produzione dei CA.

### Risultati e Discussione

La morfologia degli aerogel ottenuti è stata studiata utilizzando la microscopia a scansione elettronica (SEM). Le tipiche micrografie ottenute sono mostrate in Figura 7.

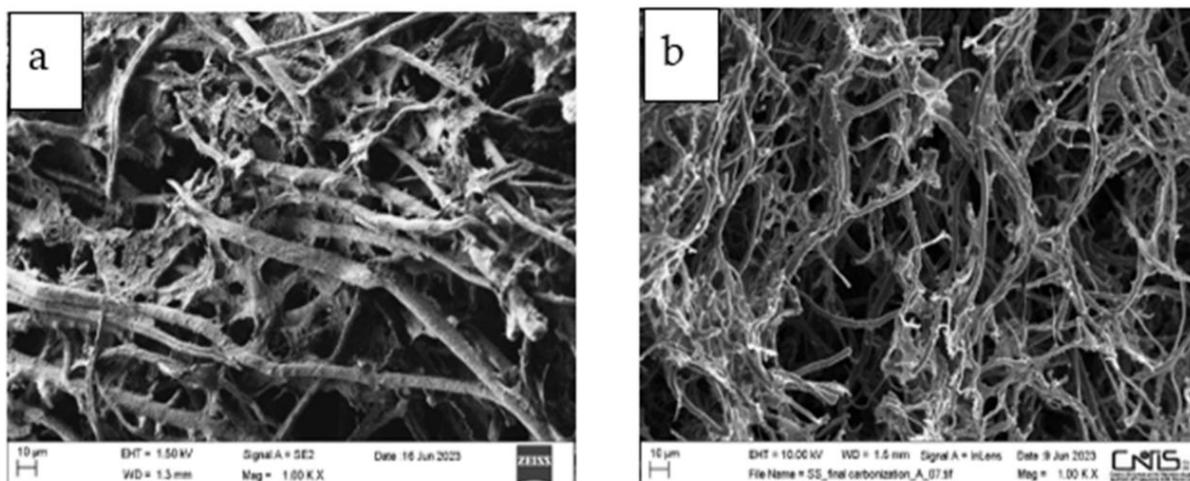


Figura 7. Tipiche micrografie SEM dei gel di cellulosa (a) e degli aerogel di carbonio (b) ottenuti.

Come è possibile notare, i gel di cellulosa mostrano reti interconnesse in modo casuale costituite da fibrille. Gli aerogel di cellulosa subiscono un notevole restringimento durante la carbonizzazione, ma gli aerogel di carbonio risultanti conservano comunque la struttura della rete ben interconnessa, garantendo così un

percorso conduttivo continuo per gli elettroni. Ciò è vantaggioso per la conduttività elettrica di CA, che è un parametro critico per avere cicli di carica-scarica efficienti nei supercapacitori.

Dal punto di vista strutturale, gli spettri di diffrazione di raggi X (XRD) della lolla di riso, della lolla di riso delignificata e della cellulosa mostrano tre picchi distinti che indicano cellulosa I $\beta$  (Figura 8). Questa struttura è tipica della cellulosa prodotta dai vegetali e presenta un picco principale intorno ai 22° che corrisponde al piano con Indici Miller di (200). Altri due picchi sono mostrati intorno a 16° per le riflessioni (110) e (1-10), mentre un altro picco più debole si osserva a 34° e corrisponde ai piani (004). Il confronto degli spettri ottenuti suggerisce che passando da RH a cellulosa ci sia un aumento della cristallinità, probabilmente dovuto alle fasi di purificazione eseguite all'inizio del processo sintetico, durante le quali i componenti amorfi vengono rimossi dai domini della cellulosa e della struttura cristallina. Passando invece dalla cellulosa all'aerogel di carbonio, i domini cristallini della cellulosa vengono distrutti, dando luogo alla trasformazione della struttura delle fibre in domini grafiteici. Di conseguenza, i picchi sopra menzionati scompaiono e il pattern XRD mostra solo un ampio picco a 25°, corrispondente al picco principale della grafite (002) (Figura 8, curva verde). Il cambiamento nello spettro e la diminuzione del rapporto segnale-rumore indicano una struttura prevalentemente amorfa del campione finale.

L'analisi BET (Figura 9) ha permesso di ottenere l'area superficiale specifica (SSA), mentre il volume dei pori e la larghezza dei pori sono stati ottenuti utilizzando il metodo della teoria della funzione di densità (DFT). I campioni mostrano una SSA di circa 342 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e una distribuzione della larghezza dei pori che sembra indicare la presenza sia di mesopori che di micropori. Ciò può rappresentare un compromesso ottimale tra

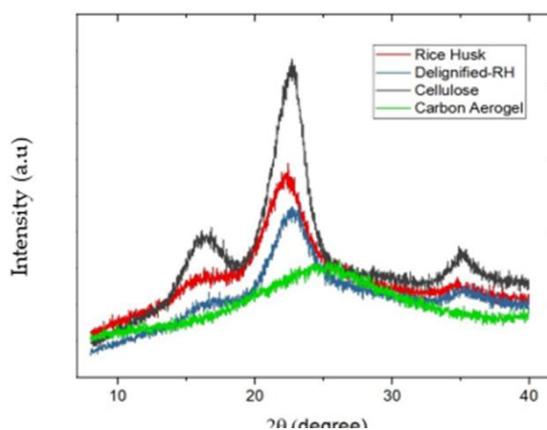


Figura 8. Spettri XRD del RH (curva rossa), del RH dopo delignificazione (curva blu), della cellulosa (curva nera), e del CA finale (curva verde).

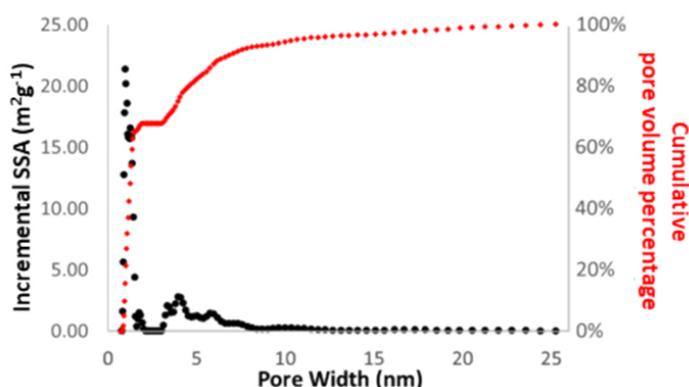


Figura 9. Distribuzione del contributo dei pori alla superficie specifica finale (curva nera) e volume cumulativo dei pori (curva rossa).

un'area superficiale elevata e una struttura porosa gerarchica e può migliorare le prestazioni degli elettrodi basati su CA, offrendo sia un'ampia area superficiale per i processi di accumulo di carica sia pori più grandi come canali per la diffusione degli ioni nell'elettrodo carbonioso. Come riportato in letteratura, meso- e macropori interconnessi possono fornire canali ionici rapidi, facilitando così il trasporto di ioni per supercondensatori ad alte prestazioni.<sup>30</sup>

Le prestazioni elettrochimiche dei CA sono state valutate tramite misure di voltammetria ciclica (CV) e misure galvanostatiche di carica/scarica in celle a T in configurazione simmetrica, utilizzando elettroliti alcalini a diverse concentrazioni (NaOH 1M, NaOH 6 M, KOH 1 M, KOH 6 M). Le CV sono state eseguite in una finestra di potenziale compresa tra -1 e 0,2 V a velocità di scansione compresa tra 1 e 50 mV/s. Le misure galvanostatiche sono state effettuate nella stessa finestra di potenziale. Dalle curve ottenute sono stati ricavati i valori di capacità, utilizzando l'equazione:

<sup>30</sup> *Nanoscale* **2015**, 7, 4386.

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$$

dove  $I$  è la corrente,  $\Delta t$  è il tempo e  $\Delta V$  è la tensione.

Le voltammetrie cicliche sono riportate in Figura 10. Le curve CV riportate mostrano una forma quasi rettangolare. Ciò è indicativo di un comportamento capacitivo con una buona capacità di accumulo di carica e suggerisce che gli elettrodi di aerogel di carbonio abbiano un'elevata area superficiale accessibile agli ioni dell'elettrolita, consentendo così un efficiente accumulo di carica all'interfaccia elettrodo-elettrolita. La mancanza di picchi redox significativi fa ipotizzare che il meccanismo di accumulo della carica sia principalmente capacitivo, il che è auspicabile per i supercapacitori poiché possono caricarsi e scaricarsi rapidamente. Con tutti gli elettroliti, le aree delle curve aumentano all'aumentare della velocità di scansione: ciò indica che gli elettrodi sono capaci di caricarsi e scaricarsi rapidamente.

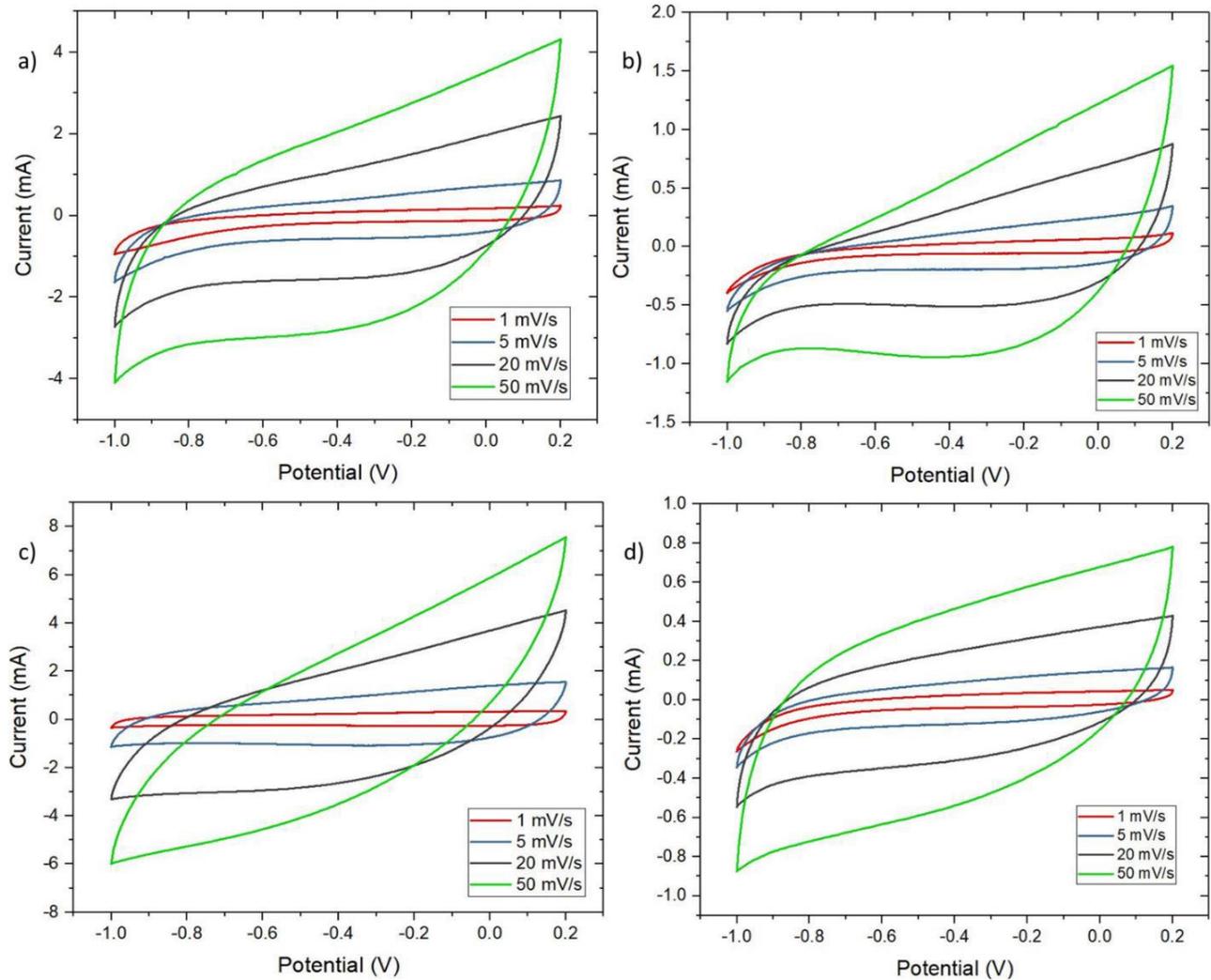


Figura 10. Voltammetrie cicliche a diverse velocità di scansione ottenute per i supercapacitori con elettrodi CA utilizzando come elettrolita (a) NaOH 6 M, (b) NaOH 1 M, (c) KOH 6 M, (d) KOH 1 M.

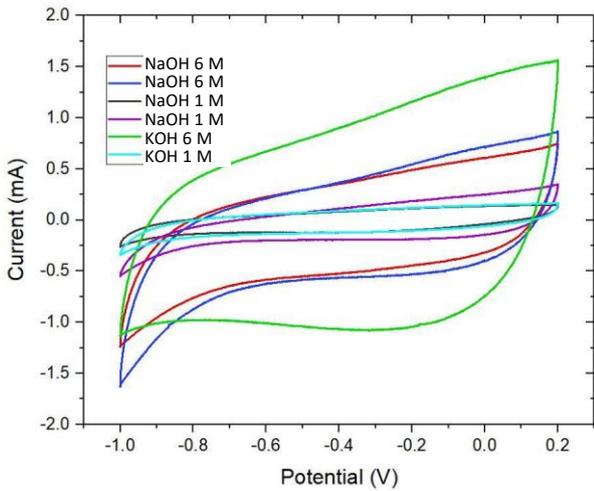


Figura 11. Voltammetrie cicliche ottenute a 5 mV/s utilizzando come elettrolita NaOH 6 M (curve rossa e blu), NaOH 1 M (curve nera e viola), KOH 6 M (curva verde) e KOH 1 M (curva azzurra).

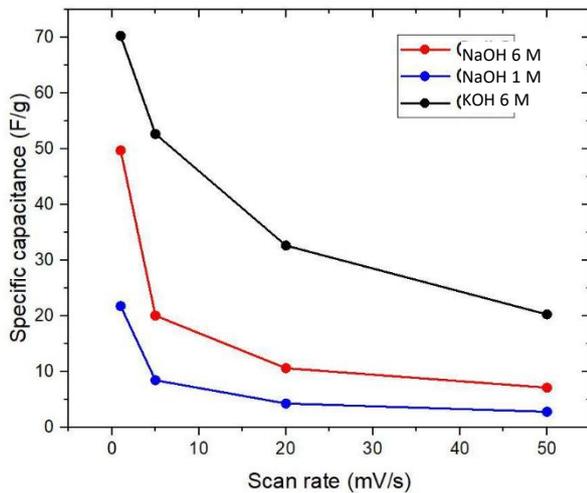


Figura 12. Capacità specifiche (F/g) in funzione della velocità di scansione ottenute utilizzando come elettrolita NaOH 6 M (curva rossa), NaOH 1 M (curva blu), e KOH 6 M (curva nera).

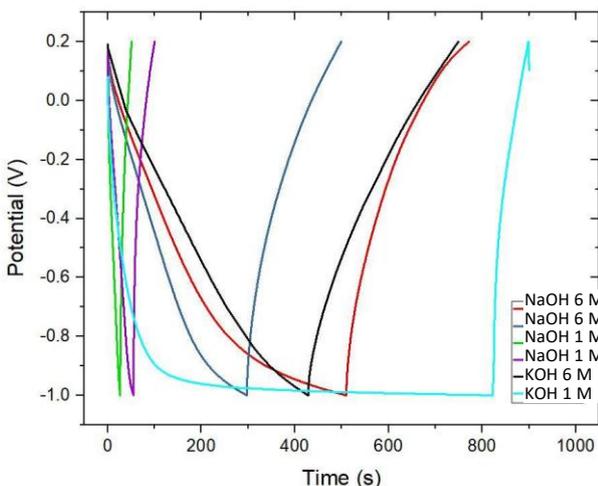


Figura 13. Curve di carica e scarica galvanostatica ottenute utilizzando come elettrolita NaOH 6 M (curve rossa e blu), NaOH 1 M (curve nera e viola), KOH 6 M (curva verde) e KOH 1 M (curva azzurra) a una densità di corrente di 1 A/g.

In Figura 11 è riportato il grafico della voltammetria ciclica ottenuta con diverse celle a parità di velocità di scansione (5 mV/s), in modo da poter confrontare l'effetto dei diversi elettroliti. Ancora una volta, le curve hanno tutte forma quasi rettangolare, e dunque tutti i dispositivi mostrano un comportamento puramente capacitivo piuttosto che faradico. La densità di corrente maggiore si ha utilizzando KOH 6 M, in quanto la curva ottenuta sottende l'area maggiore. A parità di concentrazione 6 M, la densità di corrente appare maggiore nel caso di KOH che di NaOH, mentre diminuisce significativamente al diminuire della concentrazione. A concentrazione 1 M, i due elettroliti sembrano essere equivalenti.

L'andamento delle capacità specifiche a diverse velocità di scansione è mostrato in Figura 12. I valori di capacità specifica più alti sono stati ottenuti utilizzando come elettrolita KOH 6 M, i più bassi sono stati ottenuti utilizzando NaOH 1 M. A parità di elettrolita, le capacità specifiche maggiori sono state ottenute a 1 mV/s, e sono sempre diminuite all'aumentare della velocità di scansione. Le capacità specifiche diminuiscono all'aumentare della velocità di scansione a causa del movimento più breve degli ioni all'interno dei materiali elettrodi altamente porosi. Questo ritardo nel trasporto degli ioni provoca una riduzione della capacità di sfruttamento della superficie disponibile, il che porta ad una diminuzione delle prestazioni capacitive. Inoltre, le resistenze interne nei materiali elettrodi ritardano il movimento dei portatori di carica, contribuendo così alla diminuzione della capacità specifica a velocità di scansione più elevate.

Le misure galvanostatiche di carica/scarica sono state effettuate a diverse densità di corrente. I migliori risultati sono stati ottenuti con una densità di corrente di 1 A/g, e sono mostrati in Figura 13. Le curve di carica/scarica ottenute utilizzando come elettrolita NaOH 6 M, NaOH 1 M e KOH 6 M presentano una forma quasi triangolare, il che indica la reversibilità dei processi di adsorbimento e desorbimento degli ioni dell'elettrolita. A concentrazioni inferiori di elettrolita si ha un intervallo di potenziale inferiore durante i cicli. Ciò suggerisce che la minore concentrazione di elettrolita

può portare a una ridotta disponibilità di ioni e, di conseguenza, minore capacità di accumulo energetico. Utilizzando come elettrolita KOH 1 M si ottiene una curva di carica con elevata pendenza: ancora una volta, ciò potrebbe essere dovuto ad un problema di trasporto degli ioni all'interno della cella.

L'andamento delle capacità specifiche in funzione della densità di corrente è mostrato in figura 14. Dal grafico si osserva che all'aumentare della densità di corrente si verifica una forte diminuzione delle capacità specifiche: tale diminuzione potrebbe essere dovuta al fatto che il processo è limitato dalla diffusione. Di fatto, con una densità di corrente più elevata, gli ioni dell'elettrolita non hanno tempo sufficiente per diffondersi nei pori interni. A velocità elevate, quindi, si verifica un ridotto trasporto di ioni, il che significa una capacità inferiore. Tale tendenza è particolarmente evidente per il dispositivo più efficiente (cioè quello che utilizza come elettrolita KOH 6 M), ma comunque osservabile in tutte le condizioni esplorate.

Per tutti i dispositivi considerati sono state condotte sequenze di cicli di carica/scarica a diverse velocità di ciclazione, per valutare la stabilità delle prestazioni dei materiali elettrodi in condizioni di stress.

I risultati riportati in Fig. 15 mostrano che la capacità specifica diminuisce all'aumentare della densità di corrente. I valori di capacità più elevati si osservano alla densità di corrente più bassa (0,1 A/g), mentre i valori di capacità più bassi si osservano alla densità di corrente più alta (1 A/g). Alla fine della sequenza, quando la densità di corrente viene riportata a 0,1 A/g, la capacità specifica ritorna ad un valore vicino al valore iniziale. Il calo significativo della capacità specifica nel corso dei cicli all'aumentare della densità di corrente suggerisce che le prestazioni elettrochimiche del materiale dell'elettrodo si degradano rapidamente in condizioni di stress elevato. Tuttavia, il significativo recupero della capacità quando si ritorna a densità di corrente inferiori suggerisce che parte della perdita di prestazioni possa essere dovuta a processi reversibili piuttosto che al degrado permanente del materiale elettrodo. In altre parole, il materiale elettrodo è stabile in condizioni di stress, qualsiasi sia l'elettrolita utilizzato.

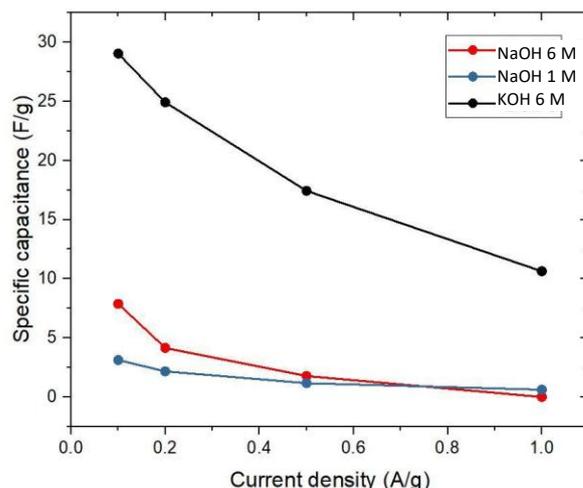


Figura 14. Capacità specifiche (F/g) in funzione della densità di corrente ottenute utilizzando come elettrolita NaOH 6 M (curva rossa), NaOH 1 M (curva blu), e KOH 6 M (curva nera).

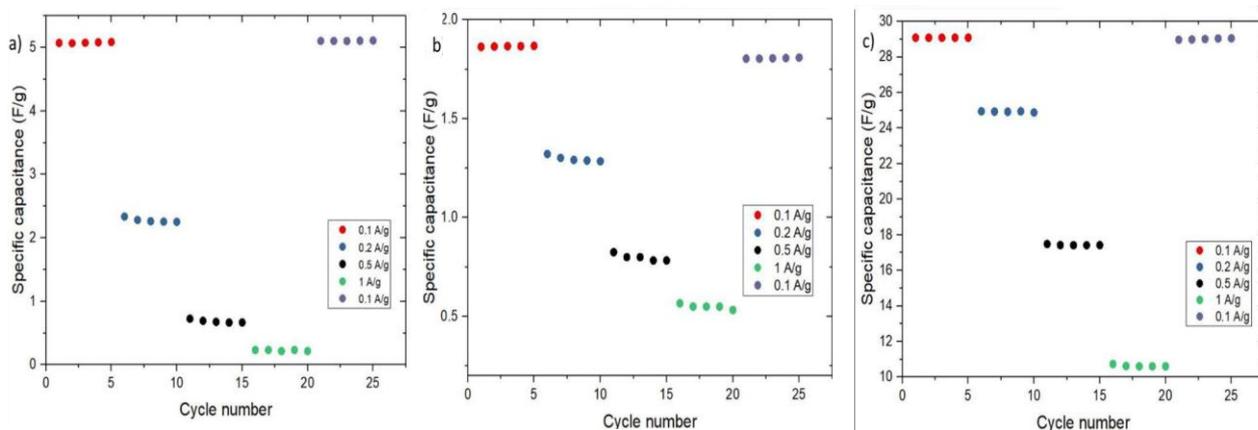


Figura 15. Capacità specifica vs numero di cicli a diverse densità di corrente per i supercapacitori aventi i CA come elettrodi e rispettivamente (a) NaOH 6 M, (b) NaOH 1 M, (c) KOH 6 M come elettrolita.

Come si evince chiaramente dai dati fin qui riportati, l'elettrolita più efficiente fino ad ora testato è KOH 6 M. In queste condizioni, il sistema si è dimostrato estremamente robusto ed efficiente. Inoltre, come mostrato in Figura 16, ha uno ciclo di vita straordinariamente lungo. Durante la ciclazione, la capacità mostra un aumento iniziale, tipico di tutti i sistemi testati, fino a  $75 \text{ Fg}^{-1}$  dopo 200 cicli. Successivamente, il sistema subisce una notevole perdita di capacità fino a circa 500 cicli, quando inizia a stabilizzarsi. L'estrema robustezza dell'elettrodo risulta particolarmente evidente confrontando i valori di capacità durante la ciclazione, che sono circa  $58 \text{ Fg}^{-1}$  dopo 1000 cicli e quasi  $48 \text{ Fg}^{-1}$  dopo 10.000 cicli: complessivamente, dopo 10.000 cicli l'elettrodo mostra una ritenzione di capacità del 63% rispetto al valore massimo, e una ritenzione di ben 81,2% rispetto al valore a 500 cicli.

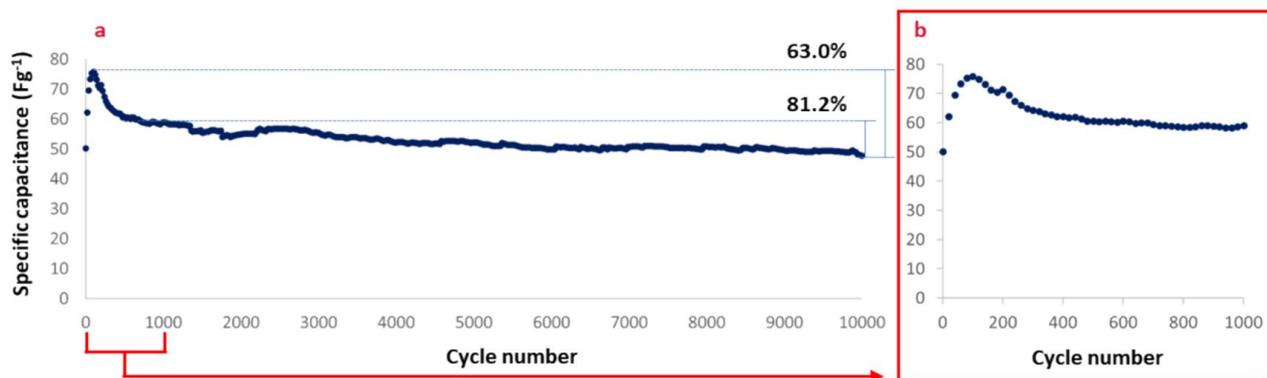


Figura 16. Capacità specifica vs numero di cicli dell'elettrodo basato su CA da RH in KOH 6 M.

La stabilità del sistema prima, durante e a fine ciclazione è stata investigata confrontando SEM, FTIR e XPS dell'elettrodo tal quale e dopo 1000 cicli. Lo FTIR dell'elettrodo tal quale mostra i segnali tipici del CA, insieme ai picchi del PVDF a  $1396 \text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1175 \text{ cm}^{-1}$  (C-F),  $612 \text{ cm}^{-1}$  (C-F<sub>2</sub>). Dopo la ciclazione, sono evidenti anche i segnali del KOH (Figura 17). In buon accordo con lo FTIR, anche l'XPS mostra i segnali caratteristici di C, O e F, e deboli segnali ascrivibili a K e Si nel caso dell'elettrodo ciclato (non mostrato).

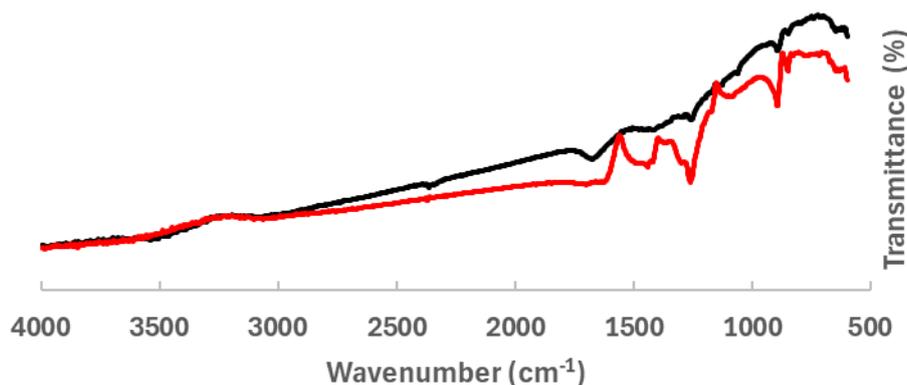


Figura 17. FTIR dell'elettrodo tal quale (curva nera) e dopo ciclazione (curva rossa).

Le micrografie SEM (Figura 18) evidenziano che la superficie dell'elettrodo prima della ciclazione è composta da elementi fibrotici circondati e tenuti insieme da una matrice compatta di strutture più piccole, sia di tipo fibrillare che particellare, che garantisce la conduttività su tutto il campione. Dopo 1000 cicli, a parte la presenza di piccole porzioni di separatore che non è stato possibile eliminare, si nota come le nanostrutture siano meno diffuse: la loro perdita è evidentemente legata alla diminuzione di capacità dell'elettrodo, e può essere imputabile sia alla compattezza del materiale sia all'aggressività dell'elettrolita.

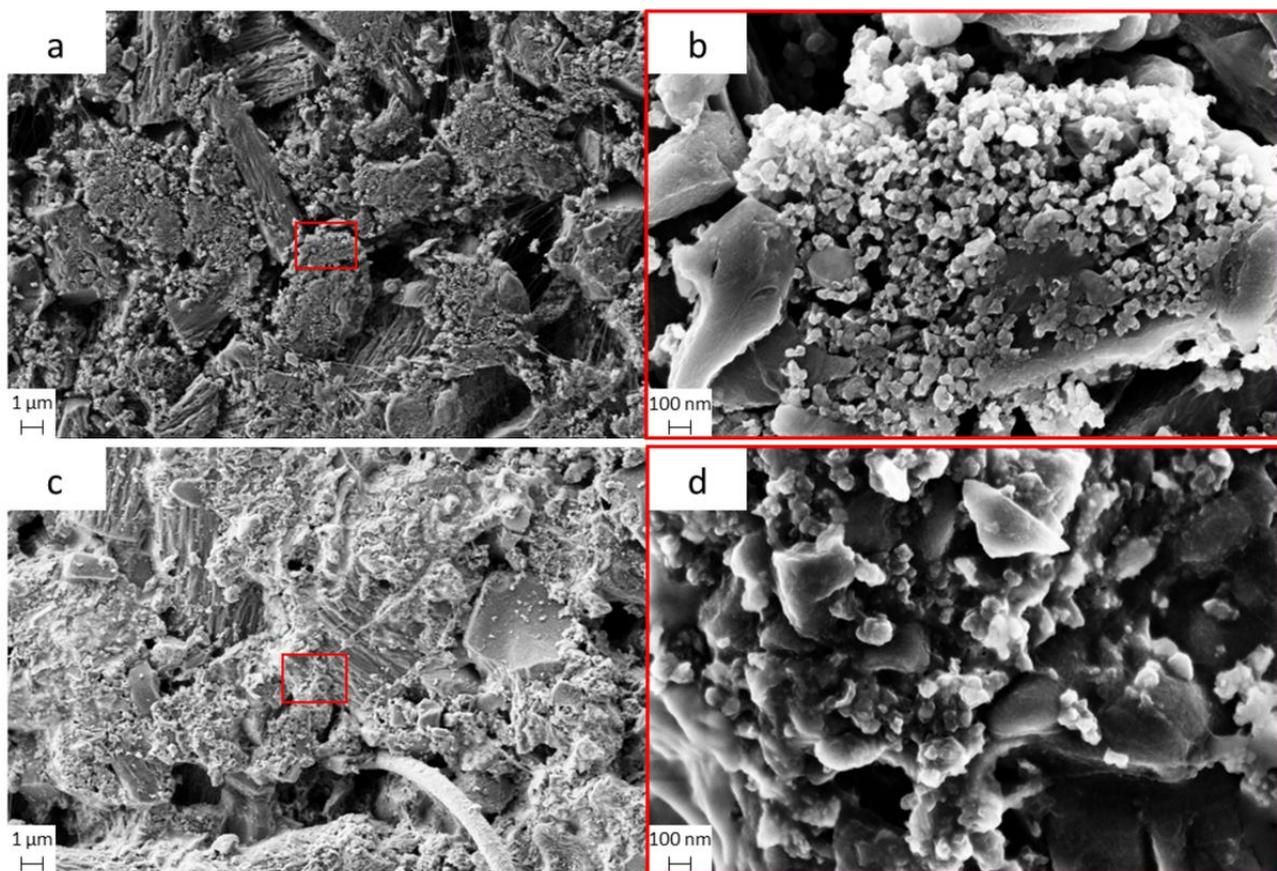


Figura 18. Micrografie SEM di a) elettrodo CA tal quale a ingrandimento 10x, b) elettrodo CA tal quale a ingrandimento 100x, c) elettrodo CA dopo 1k cicli a ingrandimento 10x, d) elettrodo CA dopo 1k cicli a ingrandimento 100x.

Qualunque sia il dispositivo di accumulo, per progettare un materiale elettrodico avanzato e ottimizzarne le prestazioni è necessario comprenderne le basi di funzionamento a livello atomico e molecolare dal punto di vista meccanicistico. Ad oggi, i più avanzati metodi di caratterizzazione riescono a fornire informazioni riguardanti la superficie degli elettrodi e l'interno dei dispositivi, anche se è sempre necessario effettuare una caratterizzazione con tecniche differenti e comparare i risultati in maniera critica. Un moderno approccio allo sviluppo dei sistemi di accumulo, quindi, oltre alle prove elettrochimiche deve essere supportato da una dettagliata caratterizzazione morfologica e strutturale *ex situ*, *in situ* ed *operando*. Per poter ottenere informazioni di tipo meccanicistico e ottimizzare i materiali sintetizzati, si è pensato di portare avanti anche una caratterizzazione *operando* tramite microscopia a forza atomica di tipo elettrochimico (EC-AFM). In termini generali, una caratterizzazione *operando* permette di studiare un processo direttamente nel luogo in cui sta avvenendo (*in situ*) e nel momento in cui si sta verificando, conducendo così un'indagine in tempo reale. Nell'EC-AFM è possibile ricostruire una cella elettrochimica nel portacampioni del microscopio. Di fatto, si effettua una misura AFM in liquido, monitorando il cambiamento della superficie dell'elettrodo di lavoro mentre il dispositivo cicla. Nel corso del triennio sono state effettuate misure preliminari *ex situ* in aria, in grado di determinare le modifiche superficiali nel corso delle ciclazioni. Tale studio è preliminare ad uno studio di EC-AFM *operando*, già programmato.

La caratterizzazione elettrochimica dimostra che i CA ottenuti mostrano prestazioni promettenti come elettrodi di supercapacitori soprattutto in condizioni operative drastiche, ad esempio utilizzando KOH 6 M come elettrolita. Passando ad elettroliti più blandi (cioè basi diverse e concentrazioni più basse) le prestazioni elettrochimiche sono inferiori, anche se il materiale mantiene sempre una certa attività. Per poter valutare i cambiamenti sulla superficie del materiale all'interno del dispositivo, in via preliminare sono state effettuate analisi AFM in aria del materiale tal quale e *post mortem* dopo ciclazione in KOH 1 M.

Le misure sono state effettuate presso il Centro di Ricerca sulle Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria della Sapienza (CNIS), in cui è disponibile una piattaforma AFM che consente non solo l'indagine di routine della morfologia, ma anche analisi in liquido e *operando*, e di cui sono utente indipendente già da molti anni. Le immagini più significative ottenute sono riportate in Figura 19.

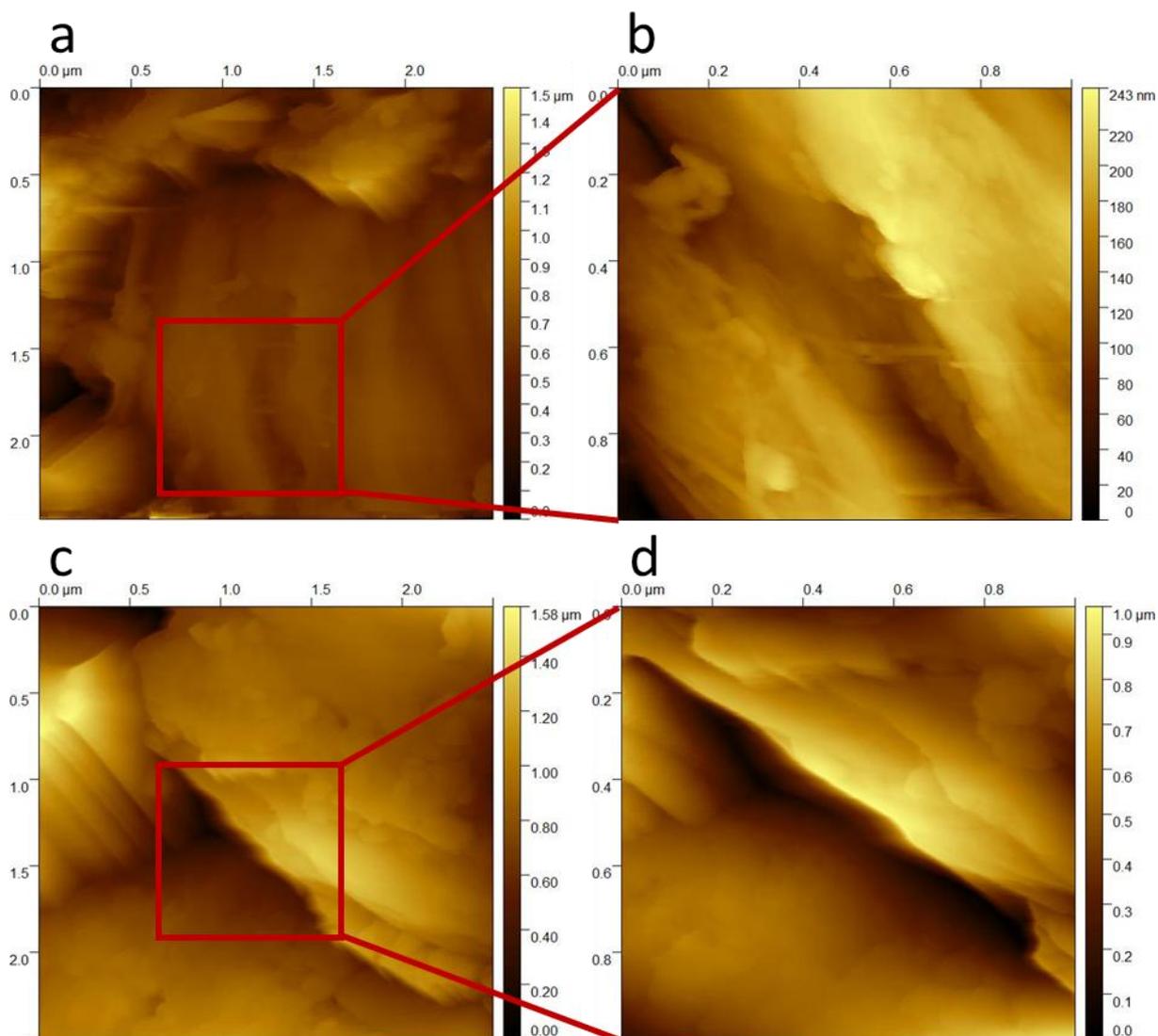


Figura 19. Immagini AFM di un'area  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  (a) e di un'area  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (b) dell'elettrodo di CA tal quale; immagini AFM di un'area  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  (c) e di un'area  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (d) dell'elettrodo di CA post-mortem dopo ciclazione utilizzando come elettrolita KOH 1 M.

Le immagini acquisite suggeriscono che l'elettrodo subisce una trasformazione drammatica durante la ciclazione. L'elettrodo tal quale, infatti, come già indicato dal SEM, è caratterizzato dalla presenza di piccole strutture fibrotiche ben distaccate, visibili soprattutto nell'immagine (b), e dalla presenza di piccolissimi agglomerati di forma tonda. Dopo la ciclazione, l'elettrodo sembra perdere la sua nanostruttura. Infatti, non sono più visibili le fibre nanometriche, mentre compaiono placchette micrometriche parzialmente sovrapposte. Le differenze morfologiche così descritte qualitativamente hanno una corrispondenza quantitativa nella rugosità superficiale, che va da 36 nm per un'area di campione tal quale di  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  a 131 nm per un'area di campione *post mortem* sempre di  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Ora che è stato stabilito che le differenze sono ben visibili in aria, si passerà allo studio in EC-AFM.

## Conclusioni e Prospettive

La presente linea di attività interamente condotta nel triennio da RTD-B dimostra come sia possibile dare un valore aggiunto ad uno scarto agricolo, in questo caso lolla di riso, trasformandolo in un materiale elettrodico ad alte prestazioni, in particolare aerogel di carbonio (CA) da utilizzare come elettrodi in supercapacitori. Gli aerogel di carbonio sintetizzati sono stati completamente caratterizzati dal punto di vista morfologico, composizionale e strutturale tramite una serie di tecniche complementari (SEM, XRD, AFM, FTIR, XPS, spettroscopia Raman). I CA presentano domini grafitici e una struttura di rete fibrillare interconnessa, che garantisce un percorso conduttivo continuo per gli elettroni. La caratterizzazione elettrochimica, condotta tramite voltammetrie cicliche e cicli di carica/scarica galvanostatica ha messo in evidenza un comportamento puramente capacitivo. I materiali sono stati testati con diversi elettroliti, tra i quali KOH 6M si è rivelato il migliore. Di fatto, la concentrazione dell'elettrolita ha un impatto significativo sulla capacità specifica: le soluzioni a molarità più elevata tendono a fornire prestazioni migliori rispetto alla soluzione a molarità inferiore, e la base più forte sembra più efficace (KOH vs NaOH). I dispositivi hanno mostrato di essere tutti estremamente robusti, con un'ottima resistenza allo stress. Nonostante non abbia mostrato prestazioni particolarmente entusiasmanti in termini di valori assoluti, uno degli elettrodi si è dimostrato caratterizzato da una straordinaria lunga durata, notevole robustezza e stabilità elettrochimica, con una ritenzione di capacità fino al 63% dall'inizio e fino all'81,2% dal ciclo 500 al ciclo 10.000. Senza il noto effetto sinergico normalmente sfruttato per gli elettrodi compositi a base di carbonio, i risultati ottenuti sono paragonabili a quelli del carbonio pirolitico sintetizzato da RH in condizioni più difficili, dimostrando così la robustezza del nostro materiale e offrendo una promettente prospettiva sulle soluzioni di accumulo di energia verde. Inoltre, in prospettiva di uno studio EC-AFM *operando* già programmato, è stata eseguita la caratterizzazione AFM degli elettrodi tal quali e *post-mortem* dopo ciclazione in KOH 1M. Il confronto delle immagini acquisite suggerisce un importante cambiamento della morfologia superficiale durante la ciclazione, anche per il sistema avente le prestazioni elettrochimiche più basse. Tali risultati preliminari aprono nuove prospettive per lo studio meccanicistico del processo di accumulo/rilascio dell'energia: il prossimo passo sarà quindi la caratterizzazione in liquido e infine *operando* del cambiamento superficiale durante il ciclo, mai descritto prima in letteratura. Un primo manoscritto sulla sintesi e l'uso dei CA come materiali elettrodici per supercapacitori è stato pubblicato su rivista internazionale *peer reviewed* indicizzata su Scopus: P. Atanasio, R.Y.S. Zampiva, A. Fornari, C. Mancini, A. Aurora, A.G. Marrani, M. Rossi, M. Pasquali, F.A. Scaramuzzo, Green synthesis of carbon aerogels derived from rice husk for advanced supercapacitors, *J. Energy Storage* **2025**, *116*, 115901 (I.F. 8.9), di cui sono ultimo autore e unico *corresponding author*.

### 1.1.2 Graphene quantum dots da aerogel: dalla scala micrometrica a quella nanometrica

Come indicato nella letteratura, oltre ai CA dal RH possono essere derivate varie strutture grafittiche, inclusi materiali a base di carbonio di tipo OD, i cosiddetti *graphene quantum dots* (GQD).<sup>31</sup> I GQD sono formati da grafene altamente cristallino e spesso pochi atomi con carbonio ibridato  $sp^2$  e dimensioni inferiori a 100 nm. Lo spessore della struttura GQD è vicino al singolo atomo, per cui possiedono proprietà uniche derivanti dal forte confinamento quantico e dagli effetti di bordo dei punti quantici. I GQD presentano fotoluminescenza, elevata conduttività, inerzia chimica, eccellente stabilità, bassa tossicità, e contengono gap di banda energetica e portatori di carica delocalizzati all'interno della loro struttura in nanoscala.<sup>32</sup> In aggiunta a ciò, contengono molti siti di bordo per la funzionalizzazione, il che può permetterne ulteriore aumento e modulazione delle proprietà chimico-fisiche, possiedono un'elevata superficie specifica e un'eccellente capacità di trasporto ionico.<sup>33</sup> La ricerca attuale su queste strutture utilizza sia approcci di sintesi di tipo *top-down* che *bottom-up*, e le applicazioni spaziano in ambiti estremamente differenti, dai sensori alle celle solari, al settore biomedicale, alla catalisi e ai dispositivi optoelettronici.<sup>34</sup> Considerando le proprietà dei GQD sopra menzionate, è ragionevole aspettarsi che siano altamente performanti come materiale per elettrodi di supercapacitori e batterie Li-ione.<sup>35</sup> A partire dagli ottimi risultati ottenuti con i CA, si è pensato quindi di proseguire l'attività focalizzandosi sui GQD. In letteratura sono presenti diverse metodologie di sintesi di GQD da RH; tuttavia, questi metodi in genere comportano trattamenti chimici in condizioni drastiche, spesso ad alta temperatura.<sup>36</sup> Nell'ambito dello sviluppo di prodotti sostenibili, nel corso del triennio è stato sviluppato un processo di sintesi di tipo *top-down* a partire dai CA, e i materiali ottenuti sono stati testati sia in supercapacitori che in batterie Li-ione.

#### Sintesi dei GQD e preparazione degli elettrodi

I GQD sono stati sintetizzati a partire dagli aerogel di carbonio (CA) descritti in precedenza in un unico passaggio senza solventi organici. In particolare, i campioni di CA sono stati sottoposti a *ball milling* a 500 giri al minuto per 1 ora per 5 volte e la polvere GQD finale è stata raccolta utilizzando acqua distillata per risciacquare la giara.

La polvere di elettrodi è stata ottenuta miscelando GQD con PVDF e *acetylene black* in rapporto 80:10:10 w/w. Gli elettrodi sono stati preparati sospendendo la polvere in una sospensione di N-metil-2-pirrolidone (NMP) e colata a goccia su collettori di corrente di platino (per i supercapacitori) o di rame (per batterie Li-ione). Come elettrolita, è stato usato KOH 6 M per i supercapacitori e  $LiPF_6$  in EC:DMC 1:1 per le batterie Li-ione. Le celle a T a due elettrodi sono state assemblate in configurazione simmetrica per i supercapacitori e in configurazione di semicella per batterie agli ioni di litio. I test di ciclazione galvanostatica e voltammetria ciclica per supercondensatori sono stati eseguiti in una finestra di potenziale di  $-1,0-0,2$  V, rispettivamente, a diverse correnti ( $0,1-1,0$   $Ag^{-1}$ ) e velocità di scansione del potenziale ( $1-50$   $mVs^{-1}$ ). Nel caso di batterie agli ioni di litio, le ciclazioni galvanostatiche sono state eseguite nell'intervallo  $0,04-3$  V.

#### Risultati e Discussione

La sintesi dei GQD tramite *ball milling* determina un aumento di circa il 10% nella massa del campione. Poiché la fase di sintesi avviene in aria, tale aumento è probabilmente dovuto a una reazione con l'ossigeno

<sup>31</sup> *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *488*, 593-599.

<sup>32</sup> *ACS Omega* **2023**, *8*, 21358-21376.

<sup>33</sup> *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 12983-12991.

<sup>34</sup> *Nanotechnol. Rev.* **2018**, *7*, 157-185.

<sup>35</sup> *Energy Environ. Mater.* **2022**, *5*, 201-214.

<sup>36</sup> *Ind. Crops Prod.* **2024**, *212*, 118329.

ambientale indotta dall'impatto delle sfere di agata contro il substrato carbonioso, responsabile della formazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie delle particelle. Questa ipotesi è supportata dai dati SEM-EDX, in base ai quali il cambiamento nella morfologia è associato a un aumento della percentuale di ossigeno, che passa da una media del 2,5% fino a oltre il 15%. Dal punto di vista morfologico, i GQD appaiono come delle particelle circolari e leggermente schiacciate, del diametro medio di circa  $27 \pm 9$  nm (Figura 20).

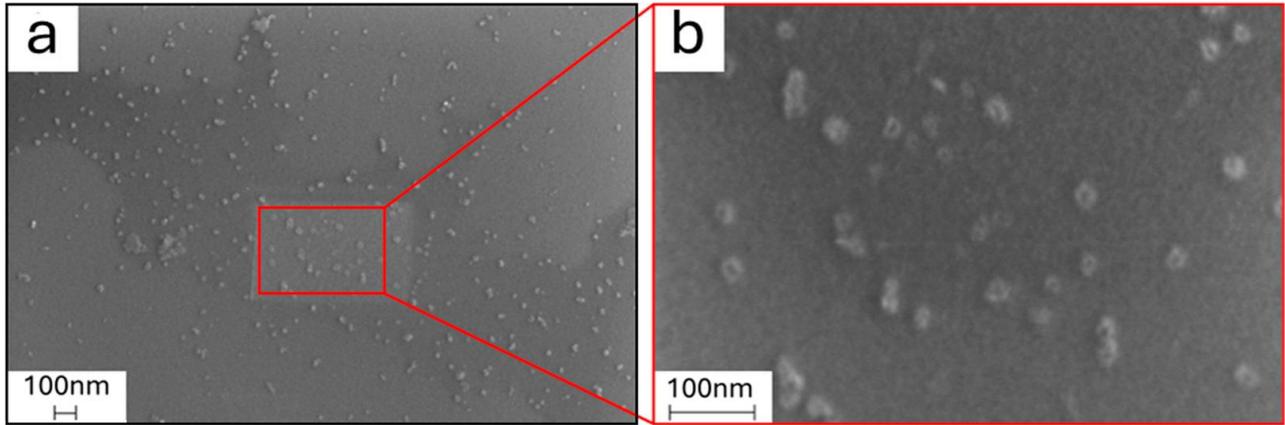


Figura 20. Micrografie SEM di GQD dispersi su un wafer di silicio dopo diluizione in acqua a ingrandimento 100k x (a) e ingrandimento 400k x (b).

Dal punto di vista strutturale, la diffrazione di raggi X (XRD), i cui risultati sono riportati in Figura 21, ha

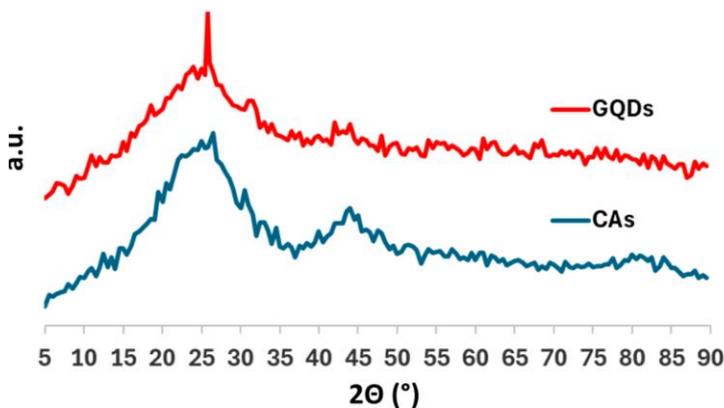


Figura 21. Diffratogramma dei CA (curva blu) e dei GQD (curva rossa).

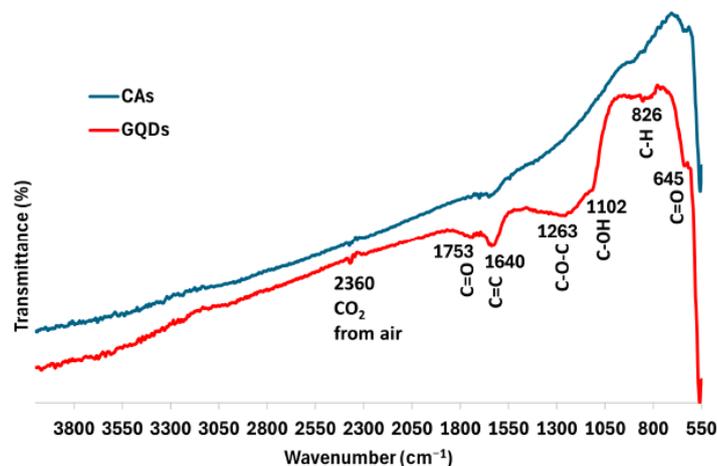


Figura 22. Spettro FTIR dei CA (curva blu) e dei GQD (curva rossa).

evidenziato che, mentre CA iniziale è prevalentemente amorfo, nei GQD è possibile osservare un picco netto a  $26,57^\circ$  in  $2\theta$ , attribuito al segnale (002) della grafite e dovuto alla ripetizione e all'impilamento dei fogli di grafene. Un cambiamento così netto indica che durante il *ball milling* l'impatto tra la polvere e le sfere non solo promuove la formazione di gruppi funzionali esterni ricchi di ossigeno, ma induce anche la cristallizzazione dei GQD risultanti; pertanto, il materiale finale ha una struttura cristallina decisamente più elevata rispetto ai CA. Inoltre, utilizzando l'equazione di Bragg, è possibile convertire il valore di  $2\theta$  del picco nella distanza interplanare, ottenendo il valore di  $3,35 \text{ \AA}$ , che è esattamente la distanza interplanare riportata nella grafite e convalida ulteriormente la distribuzione della cristallinità e della distanza interplanare osservata nel HRTEM (dati non mostrati). Nonostante abbia un grado di cristallinità più elevato rispetto ai CA, la polvere di GQD mostra ancora un forte segnale amorfo tra

18° e 28°, indicando così la presenza di una frazione disordinata nei campioni. Infine, l'analisi di Scherrer applicata al diffrattogramma ha consentito di stimare la dimensione dei cristalliti come pari a circa 18 nm, in ottimo accordo con le indicazioni ottenute dalle altre tecniche e con quanto riportato in letteratura per sistemi simili.<sup>37</sup> La spettroscopia FTIR ha confermato la presenza di una maggiore quantità di gruppi funzionali contenenti ossigeno nei GQD rispetto ai CA. In particolare, si notano bande attribuibili a C=O carbonilici e carbossilici a 1753 e 645 cm<sup>-1</sup>, mentre le bande a 1263 e 1102 cm<sup>-1</sup> sono state attribuite rispettivamente agli *stretching* dei legami C-O-C e alle vibrazioni dei legami C-OH. La banda a 826 cm<sup>-1</sup> è associata ai modi vibrazionali simmetrici e asimmetrici dei gruppi C-H. Infine, entrambi gli spettri mostrano, sia pure con intensità diverse, una banda a 1640 cm<sup>-1</sup> attribuibile allo stretching del C=C. L'aumento dell'intensità di questa banda passando da CA a GQD indica l'aumento degli atomi di carbonio ibridati sp<sup>2</sup>, in buon accordo con quanto indicato dalla diffrazione di raggi X (Figura 22).

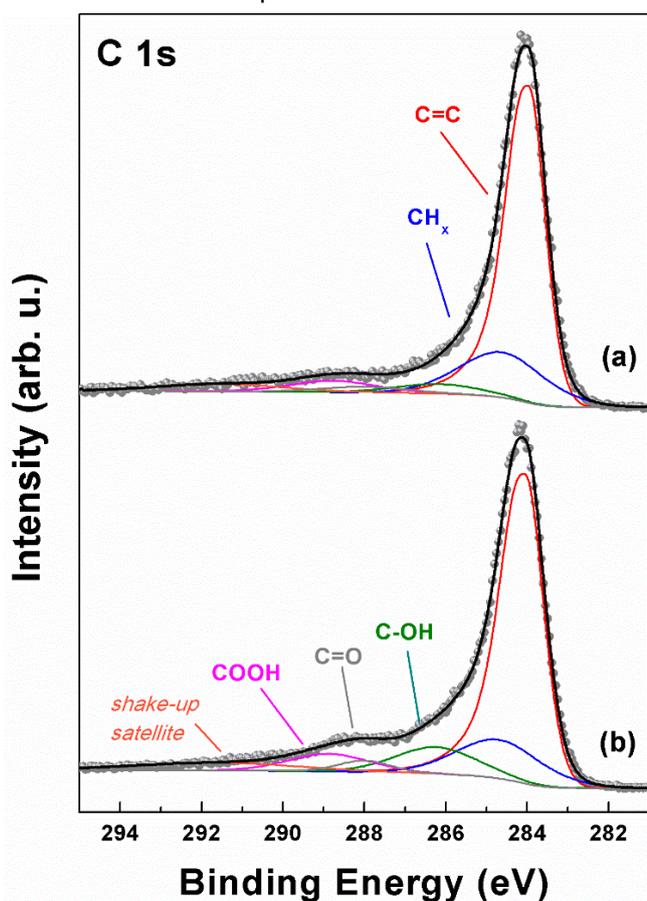


Figura 23. Analisi XPS: regione di ionizzazione del C1s di CA (a) e GQD (b)

In maniera analoga, l'XPS riportato in Figura 23 dimostra che il campione di GQD è più ricco di gruppi contenenti ossigeno rispetto a CA, con un aumento dell'area sottesa dai relativi picchi a partire dal quale si può calcolare un aumento del rapporto atomico O/C.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrochimica effettuata utilizzando i GQD come materiale elettrodico nei supercapacitori, si è proceduto in maniera del tutto analoga a quanto già illustrato per i CA, utilizzando come elettrolita esclusivamente KOH 6 M, che si era dimostrato il migliore. La voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione per supercondensatori con elettrodi GQD simmetrici è mostrata nella Figura 24a. A bassi valori di velocità di scansione, le curve mostrano una forma quasi rettangolare e sono simmetriche rispetto all'asse orizzontale, il che può indicare una buona reversibilità dell'accumulo di carica. L'assenza di picchi visibili indica l'assenza di reazioni faradiche o processi collaterali dovuti alla funzionalizzazione della superficie durante la sintesi GQD e il processo appare totalmente capacitivo senza che si

verifichino trasformazioni nel dispositivo. Come si evince dal grafico riportato in Figura 24b, le capacità ottenute vanno da 10 Fg<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup> a circa 53 Fg<sup>-1</sup> a 1 mVs<sup>-1</sup>: la capacità, cioè, diminuisce in condizioni di maggiore stress. Sono state eseguite anche ciclazioni galvanostatiche: l'andamento del potenziale durante il primo ciclo di scarica e carica a 0,1 Ag<sup>-1</sup> è mostrato nella Figura 24c. Viene mantenuta una forma quasi triangolare che conferma l'assenza di reazioni faradiche già dimostrate durante la voltammetria ciclica. Tuttavia, all'inizio del processo di carica, si verifica un salto di potenziale di quasi 0,2 V, a seguito del quale l'aumento di potenziale è quasi lineare. Ciò indica una perdita di capacità irreversibile che potrebbe, in linea di principio, ostacolare la vita del dispositivo dopo molti cicli. Le prestazioni del dispositivo non risentono dell'applicazione di correnti più elevate (Figura 24d). L'andamento della capacità nel corso delle ciclazioni

<sup>37</sup> *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 3444.

galvanostatiche a una densità di corrente di  $0,1 \text{ Ag}^{-1}$  è riportato per mille cicli nella Figura 24e. Da questo grafico, l'effetto della perdita di capacità irreversibile sopra menzionata è chiaramente visibile: dopo valori eccezionali nel primo ciclo (oltre  $100 \text{ Fg}^{-1}$ ), la capacità diminuisce fino a raggiungere un andamento stabile nell'intervallo tra il 50° e il 200° ciclo, intorno a  $55 \text{ Fg}^{-1}$ . Inoltre, si verifica una seconda rapida diminuzione della capacità e, dopo 1000 cicli, il campione raggiunge una prestazione di circa  $5,2 \text{ Fg}^{-1}$ . Sebbene sia chiaro che questi GQD tal quali non siano adatti per applicazioni commerciali, i risultati ottenuti nelle ciclazioni galvanostatiche sono decisamente comparabili, e persino superiori, a quelli riportati in letteratura per elettrodi GQD monocomponenti con una dimensione media delle particelle simile.<sup>38</sup>

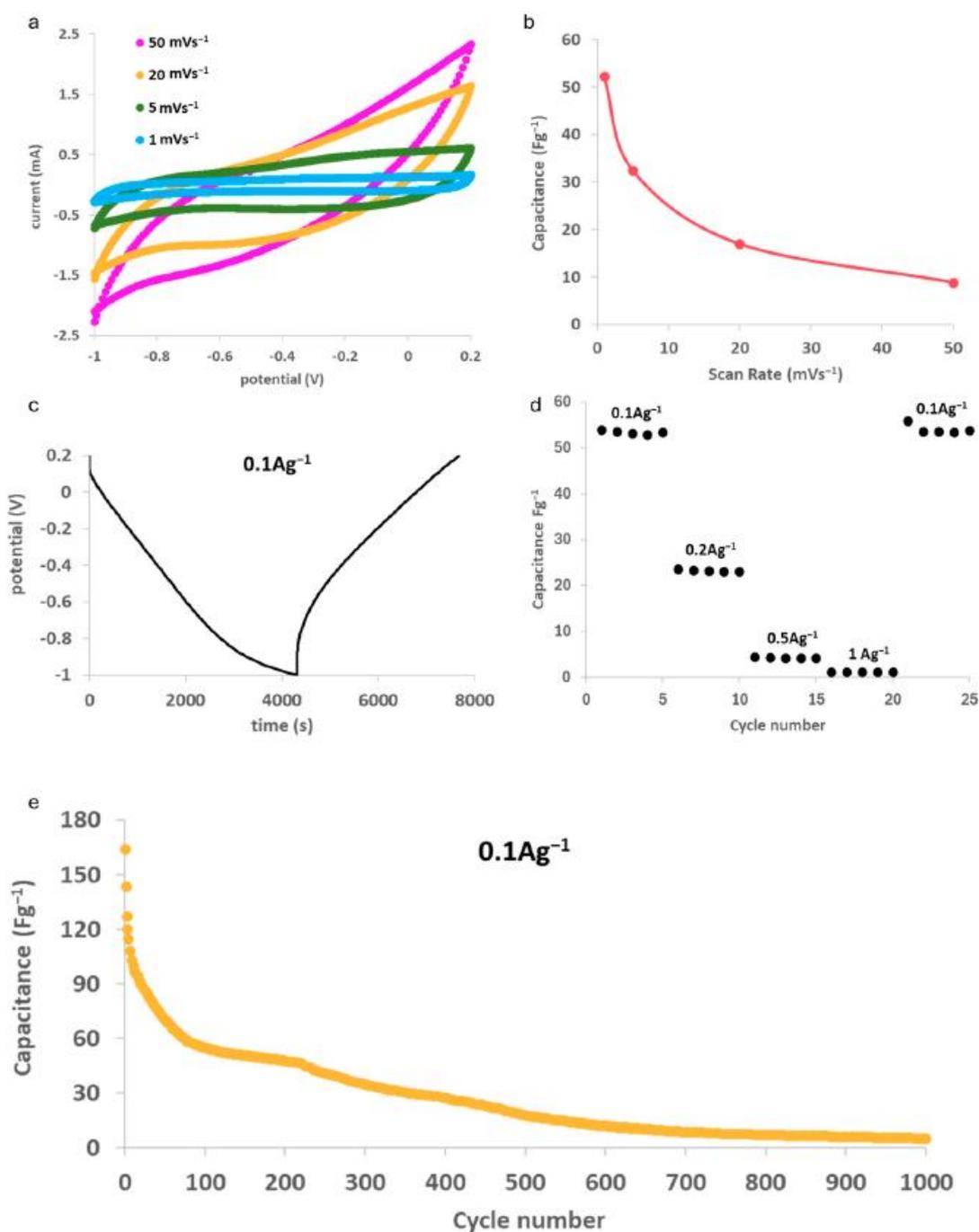


Figura 24. Prestazioni elettrochimiche dei GQD nei supercapacitori: (a) voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione; (b) capacità valutata da CV; (c) profilo di potenziale nel tempo in ciclazioni galvanostatiche; (d) valori di capacità calcolati a diverse correnti; (e) durata del dispositivo.

<sup>38</sup> *Nanoscale* **2023**, *16*, 719–733.

I GQD sono stati testati anche in batterie Li-ione per valutare l'efficacia della litiazione all'interno di un materiale OD con un'elevata superficie specifica. I GQD da soli in genere non mostrano prestazioni elevate come materiali anodici a causa della loro significativa resistenza di contatto.<sup>39</sup> I cicli galvanostatici sono stati eseguiti a C/10 (supponendo che il materiale fosse comparabile alla grafite): l'andamento del potenziale nel primo, secondo, quinto e decimo ciclo è mostrato nella Figura 25a e le prestazioni a diverse correnti sono mostrate nella Figura 25b.

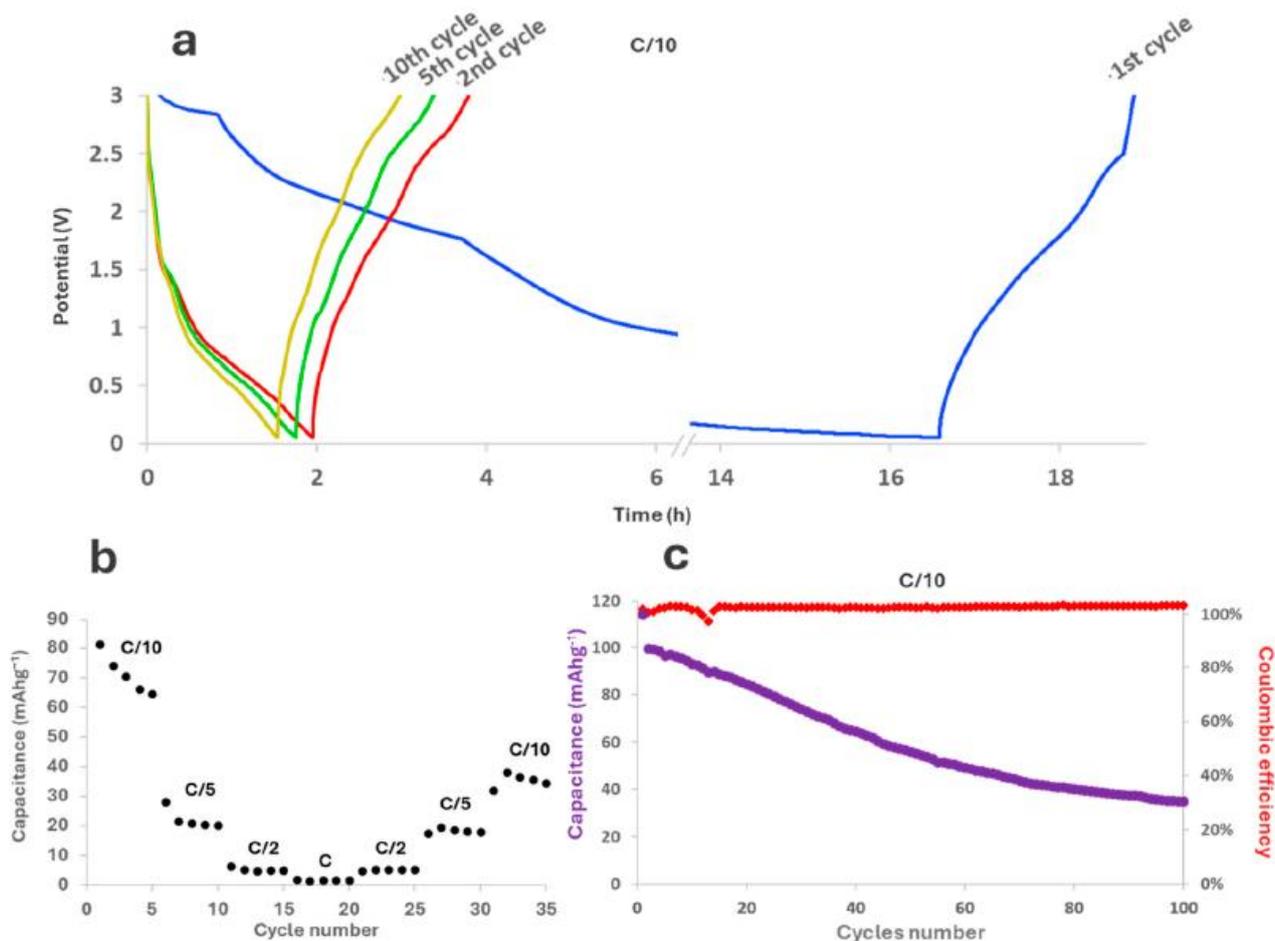


Figura 25. Prestazioni elettrochimiche dei GQD come anodi delle batterie agli ioni di litio: (a) profilo di potenziale nel tempo per i cicli 1, 2, 5 e 10 a C/10; (b) capacità calcolata a C/10, C/5, C/2, C, e poi di nuovo a C/10; (c) durata del dispositivo ed efficienza coulombica.

Come si può notare, il primo ciclo è molto più lungo degli altri, e la sua curva di scarica ha una forma nettamente diversa rispetto a tutti gli altri cicli, probabilmente a causa della maggiore formazione del SEI che si verifica sulla superficie dell'anodo all'inizio rispetto al resto della vita del dispositivo. Considerando la loro forma, le curve sembrano indicare che durante la scarica si verificano diversi fenomeni, cioè una prima reazione al di sotto di 1,5 V compatibile con la formazione persistente di SEI che diminuisce nel corso del ciclo ma non scompare mai, e una seconda reazione al di sotto di 1 V compatibile con la litiazione del piccolo dominio grafiteo dei GQD. Una possibile spiegazione di questo comportamento potrebbe essere una perdita di coesione del materiale attivo e una scarsa adesione all'elettrodo. Pur avendo incluso un legante all'interno della polvere dell'elettrodo, i GQD sembrano tendere a staccarsi dal resto del materiale,

<sup>39</sup> ChemNanoMat 2020, 6, 1421-1436.

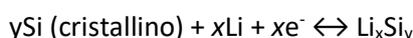
esponendo così la superficie sottostante. Ciò potrebbe portare alla formazione irreversibile di SEI anche dopo il primo ciclo, con conseguente consumo di elettrolita e diminuzione della superficie attiva, determinando così una continua perdita di capacità. Le considerazioni e le evidenze sperimentali di cui sopra hanno un effetto diretto sulla durata del dispositivo (Figura 25c). Anche se l'efficienza coulombica rimane pressoché costante intorno al 100%, la capacità di partenza, leggermente inferiore a  $120 \text{ mAhg}^{-1}$ , scende istantaneamente a  $100 \text{ mAhg}^{-1}$ . Nei cicli successivi, la capacità diminuisce linearmente fino a circa il 70° ciclo, quando la perdita diminuisce: intorno al 100° ciclo, la capacità tende a raggiungere un plateau inferiore a  $40 \text{ mAhg}^{-1}$ , con una ritenzione del 38,6%. I risultati ottenuti sono ovviamente lontani dal valore di capacità della grafite; tuttavia, come già accennato per i supercapacitori, GQD simili sono raramente utilizzati come tali: in letteratura, finora sono stati riportati risultati particolarmente rilevanti solo nel caso di GQD dopati con boro o azoto, o per GQD combinati con altri materiali attivi in sistemi ibridi. Di conseguenza, quanto ottenuto fino ad ora rappresenta un ottimo punto di partenza per valutare le reali potenzialità dei GQD come materiale elettrodico, previo miglioramento della formulazione dell'elettrodo ed eventuale combinazione con altri componenti attivi.

### Conclusioni e Prospettive

A partire dai CA già descritti, è stato sviluppato un metodo efficiente in un unico passaggio per produrre GQD con un diametro medio di circa 20 nm. La metodologia preparativa determina la cristallizzazione del materiale di partenza, e inoltre, essendo sintetizzati in aria, la superficie dei GQD ottenuti presenta gruppi funzionali all'ossigeno. I GQD come anodi agli ioni di litio presentano una importante perdita di capacità specifica fin dai primi cicli, probabilmente a causa del cattivo contatto con gli altri componenti dell'elettrodo e il collettore di corrente. Tuttavia, i GQD hanno dimostrato di essere in grado sia di accumulare cariche sulla superficie sia di intercalare ioni, risultando così estremamente promettenti. Le ipotesi di lavoro per il futuro includono (i) nuove formulazioni per la preparazione degli elettrodi, che saranno possibili grazie alle strumentazioni acquistate con il finanziamento PNRR CN4 Spoke 13, e (ii) l'uso dei GQD in composti ibridi, che possano presentare capacità specifiche e robustezza maggiori. Un primo manoscritto sulla sintesi dei GQD e del loro uso come materiali elettrodici in supercapacitori e batterie Li-ione è stato pubblicato su rivista internazionale *peer reviewed* indicizzata su Scopus: P. Atanasio, R.Y.S. Zampiva, L. Buccini, C. Di Conzo, A. Proietti, F. Mura, A. Aurora, A.G. Marrani, D. Passeri, M. Rossi, M. Pasquali, F.A. Scaramuzzo, Graphene Quantum Dots from Agricultural Wastes: Green Synthesis and Advanced Applications for Energy Storage, *Molecules* **2024**, *29*, 5666 (I.F. 4.2), di cui sono ultimo autore e unico *corresponding author*.

## 1.2 – Sintesi di nanocompositi C-Si da utilizzare come anodi nelle batterie Li-ione

Come già accennato, il materiale di riferimento per gli anodi nelle batterie Li-ione è attualmente costituito dalla grafite. La grafite, economica e facilmente reperibile, ha il vantaggio di poter intercalare il litio in rapporto 1:6 con un aumento della distanza interpiano del 10% e un'espansione del singolo piano < 1%.<sup>15</sup> La sua capacità teorica specifica, pari a 372 mAh/g, decisamente inferiore a quella del Li metallico (>3800 mAh/g), però, è ormai considerata bassa rispetto alle esigenze dei moderni dispositivi elettronici, a cui si richiedono prestazioni sempre crescenti. Per questo motivo, è necessario sviluppare materiali alternativi alla grafite, che abbiano valori di capacità specifica più elevati ma che garantiscano comunque standard elevati in termini di sicurezza. Come si può vedere anche dal grafico già riportato in Figura 2, tra i principali materiali che costituiscono una possibile alternativa alla grafite c'è il silicio che, oltre ad avere una capacità specifica teorica di circa 3500 mAh/g, è anche molto abbondante e a basso impatto ambientale. Tuttavia, il silicio non funziona da anodo secondo il meccanismo dell'intercalazione (come la grafite), ma secondo il meccanismo dell'alligazione. Il processo di litiazione avviene secondo la seguente reazione:



Come si evince dalla reazione riportata, il rapporto molare Li/Si nella lega è dato dal rapporto  $x/y$ , che può assumere valori 1,71 – 3,75 – 4,20 – 4,25 – 4,40.

Durante l'inserimento e l'estrazione del litio, però, il Si subisce una serie di cambiamenti, sia a livello di stato cristallino che a livello di volume, che aumenta fino a circa il 400%. Tale drammatica variazione provoca stress meccanico e polverizzazione dell'elettrodo stesso. Dal punto di vista del comportamento elettrochimico, ciò si traduce in scarsa ciclabilità e ridotta efficienza coulombica.

Tra le possibili soluzioni, l'uso di nanocompositi C-Si, in cui il silicio sia incorporato in una matrice carboniosa, è considerato particolarmente promettente, sia perché entrambi i componenti sono capaci di funzionare come materiali attivi, sia perché la matrice può proteggere il silicio dall'espansione volumetrica, garantendo una maggiore resistenza meccanica, secondo quanto riportato nello schema di Figura 26 per nanostrutture di carbonio di tipo 1D.<sup>40</sup>

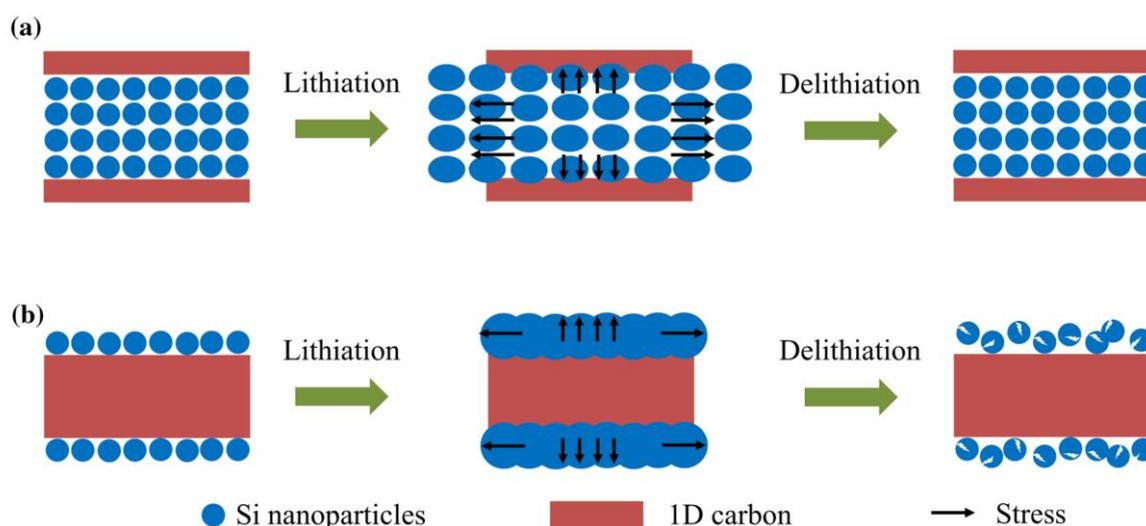


Figura 26. Processi di litiazione/delitiazione di (a) nanostrutture di Si incapsulate in una matrice di C e (b) un composito C-Si in cui le nanostrutture di Si non sono ricoperte dalla matrice carboniosa.

<sup>40</sup> *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, 2, 149–198.

Nel corso della mia attività triennale mi sono avvicinata progressivamente allo studio di matrici nanocarboniose per la produzione di anodi innovativi, decorandole con nanoparticelle di Si (Si-NPs) commercialmente disponibili. Questa linea di ricerca è la naturale evoluzione di uno studio, già avviato in precedenza e portato a termine nel corso del triennio, riguardante la realizzazione di elettrodi a base di silicio e carbonio, quest'ultimo con geometria nanometrica di tipo 1D e disposto ordinatamente intorno al silicio. In particolare, erano stati utilizzati dei *nanowalls* ottenuti tramite *chemical vapor deposition* (CVD), mentre le Si-NPs erano state aggiunte al sistema tramite metodi di deposizione da fase liquida. La sintesi di questi elettrodi ha portato alla formulazione e al rilascio di un brevetto nazionale, di cui nel corso del triennio ho curato il deposito e la concessione. Per focalizzare esclusivamente su quanto sviluppato *in toto* nel triennio, si tralasciano le attività brevettuali e si riportano le attività volte a decorare: (i) un *hard carbon* di recupero già ottenuto in precedenza a partire da pneumatici esausti, con geometria di tipo 0D, (ii) nanotubi commerciali di tipo *multi wall* (CNTs), con geometria 1D e orientazione disordinata nello spazio. Seguono i dettagli delle ricerche effettuate e dei principali risultati ottenuti.

In passato mi ero occupata della sintesi di un materiale di tipo *hard carbon* a partire da pneumatici esausti tramite una innovativa tecnica che utilizza acqua ad alta pressione, limitando in tal modo i processi di frantumazione e digestione chimica. L'*hard carbon* così ottenuto si era dimostrato promettente come anodo, sia in batterie Li-ione che in batterie Na-ione.<sup>41</sup> Coltivando l'interesse per le tematiche ambientali e di economia circolare, nel corso del triennio mi è sembrato naturale cercare di potenziare l'attività di questo materiale. La scelta di utilizzare MW-CNTs, invece, è stata dettata dall'enorme interesse che, fin dalla loro scoperta da parte di Sumio Iijima nel 1991,<sup>42</sup> questi materiali hanno suscitato grazie alle loro peculiari proprietà morfologiche, strutturali, elettriche e meccaniche.<sup>43</sup> Ad oggi, i CNTs hanno trovato applicazione nella fabbricazione di dispositivi elettronici e magnetici, come sensori biologici e chimici e nell'ambito degli *smart wearables*.<sup>44</sup> In entrambi i casi, l'idea è stata semplicemente quella di miscelare finemente le matrici carboniose con Si-NPs, secondo gli schemi riportati in Figura 27.

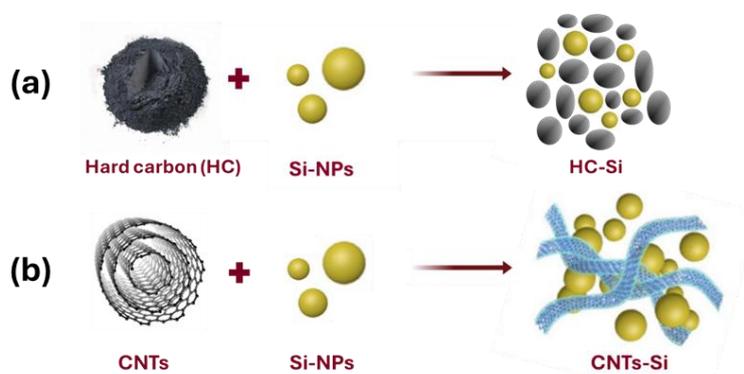


Figura 27. Schema dei nanocompositi HC-Si (a) e CNTs-Si (b).

### Materiali e Metodi

In letteratura sono già presenti numerosi esempi di decorazione dei CNT con diversi tipi di nanostrutture, ad esempio di metalli o ossidi, al fine di coniugare le proprietà dei due componenti. Per un corretto e uniforme ancoraggio delle nanostrutture alle pareti dei CNTs tal quali è essenziale attivare la superficie dei tubi, che è apolare, inserendo gruppi funzionali contenenti ossigeno (es. gruppi carbossilici, gruppi

<sup>41</sup> A. Dell'Era, M. Pasquali, G. Tarquini, F.A. Scaramuzzo, P. De Gasperis, P.P. Proisini, A. Mezzi, R. Tuffi, L. Cafiero, *Solid State Ionics* **2018**, 324, 20–27.

<sup>42</sup> *Nature* **1991**, 354, 56–58.

<sup>43</sup> *Int. Mater. Rev.* **2004**, 49, 325.

<sup>44</sup> *Science* **2000**, 287, 622–625.

carbonilici e gruppi ossidrilici) tramite trattamenti con acidi forti.<sup>45</sup> A partire da queste procedure, i CNTs commerciali sono stati sottoposti a trattamento acido prima in una soluzione di HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:3 v/v, poi in una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:4 v/v. Il solido ottenuto è stato quindi filtrato sottovuoto, lavato e asciugato. Per la preparazione dei nanocompositi, ciascuna matrice carboniosa è stata sospesa in etanolo a concentrazione 5 mg/mL. Le Si-NPs (Aldrich, <100 nm di diametro, <3% di passivazione) sono state trattate per 30 minuti con una soluzione di HF 20% w/w in una soluzione di acqua ed etanolo 1:1 v/v, quindi filtrate, lavate, asciugate e infine risospese in etanolo e sonicate, fino ad ottenere una sospensione stabile della concentrazione di 4 g/L. Ciascuna sospensione carboniosa e la sospensione di Si-NPs sono state sonicate per 1 h. Sono state quindi preparate due miscele, ognuna costituita da una matrice carboniosa e SI-NPs, in modo da ottenere un rapporto C/Si 40% w/w. Le miscele sono state sonicate ancora per 1 h, agitate magneticamente e infine lasciate decantare per 24 ore a temperatura ambiente, e mantenute costantemente in atmosfera di argon, in modo da evitare l'ossidazione del silicio. Il solvente è stato infine evaporato a 85°C sempre sotto flusso di Ar e i solidi essiccati sottovuoto, con una resa in massa del 95% per la miscela contenente HC e del 90% per la miscela contenente CNTs. Le matrici di partenza e i compositi così ottenuti sono stati utilizzati per fabbricare anodi aventi composizione (i) 90% materiale attivo, 10% teflon o (ii) 70% materiale attivo, 20% carbone commerciale Super P<sup>®</sup>, 10% teflon. Gli anodi sono stati testati in batterie Li-ione, assemblate come celle a T in configurazione di semicella. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione 1 M di LiPF<sub>6</sub> in etilencarbonato/dimetilcarbonato 1:1, e le celle sono state fatte ciclare a C/10.

### Risultati e Discussione

L'elettrodo 90% HC 10% teflon presenta una capacità specifica iniziale di circa 120 mAh/g, ma anche una notevole perdita di capacità irreversibile nei cicli immediatamente successivi: la capacità, infatti, scende al di sotto di 20 mAh/g dopo il terzo ciclo e smette completamente di funzionare al ciclo 14 (Figura 28-a). Ipotizzando che tale comportamento fosse dovuto alla scarsa conducibilità del materiale anodico, è stato quindi aggiunto Carbon black Super P<sup>®</sup>, disponibile in commercio, al 20% in massa. Con questa nuova formulazione (70% HC, 20% Super P<sup>®</sup>, 10% teflon), è stato possibile allungare i cicli di vita dell'anodo fino a 40, ma la capacità specifica ha continuato ad essere inferiore a 40 mAh/g (Figura 28-b). Oltre alla composizione, si è cercato di migliorare le prestazioni dell'elettrodo attivando il materiale ad alta temperatura. Dopo aver essiccato HC a 70°C sottovuoto per 3 ore, le prestazioni dell'anodo 70% HC, 20% Super P<sup>®</sup>, 10% teflon sono nettamente migliorate, nonostante sia ancora presente una importante perdita irreversibile nei primi dieci cicli (Figura 28-c). Alla luce di questi risultati preliminari, tutti i materiali sono stati essiccati allo stesso modo (70°C, 3 ore, sottovuoto) prima di essere utilizzati per la fabbricazione degli anodi.

Analogamente a quanto osservato per HC, il materiale anodico avente composizione 90%CNTs, 10% teflon presenta proprietà piuttosto scadenti, con una capacità di scarica specifica iniziale inferiore a 60 mAh/g, che oltretutto cala immediatamente (Figura 29-a). Anche in questo caso si è pensato di aumentare la conducibilità del materiale aggiungendo del carbone Super P<sup>®</sup>: l'anodo costituito da 70% CNT, 20% Super P<sup>®</sup>, 10% teflon mostra un evidente miglioramento in termini di capacità specifica nei primi cicli. Anche in questo caso, però, si ha una significativa perdita irreversibile di capacità specifica, che diminuisce rapidamente nel corso dei cicli fino ad arrivare a 20 mAh/g dopo 30 cicli, molto probabilmente a causa della formazione di uno strato SEI instabile (Figura 29-b).

Una volta analizzate le prestazioni dei materiali carboniosi tal quali, si è passati allo studio elettrochimico dei compositi. Sulla base dei risultati ottenuti in precedenza, ci si è focalizzati direttamente sulla composizione 70% materiale attivo, 20% Super P<sup>®</sup>, 10% teflon. I confronti tra le prestazioni elettrochimiche

---

<sup>45</sup> *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 155–157.

delle matrici carboniose con o senza Si sono riportati in Figura 30. In linea di massima, sia la matrice carboniosa che il silicio, separatamente o in maniera sinergica, dovrebbero contribuire alle prestazioni elettrochimiche del materiale composito ma, sorprendentemente, sia per HC che per CNT l'aggiunta di Si ha comportato un peggioramento della capacità specifica.

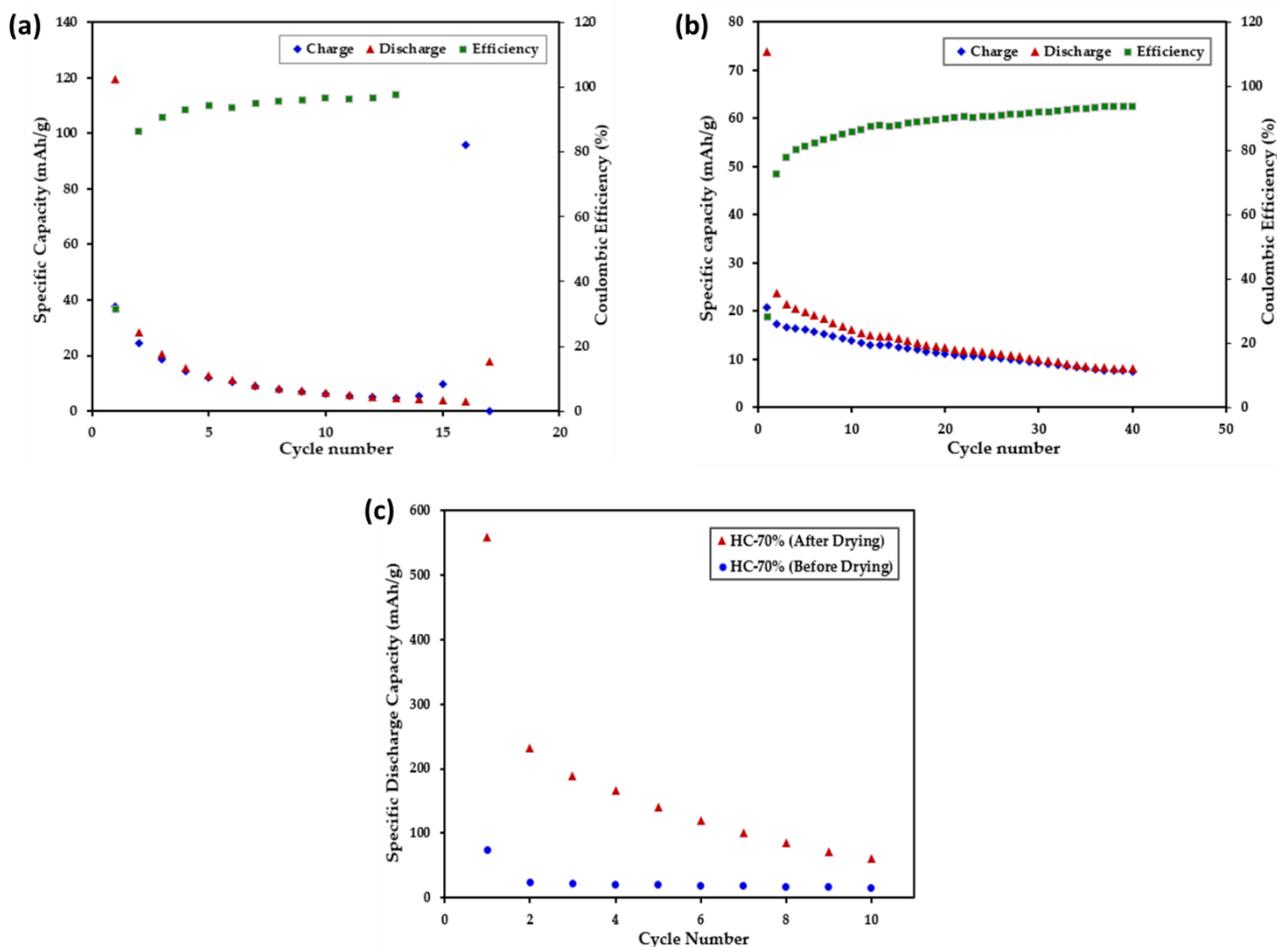


Figura 28. (a) Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli durante la carica (blu) e la scarica (rosso), ed efficienza coulombica per un elettrodo a composizione 90% HC, 10% teflon; (b) Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli durante la carica (blu) e la scarica (rosso), ed efficienza coulombica per un elettrodo a composizione 70% HC, 20% Super P®, 10% teflon; (c) confronto tra le capacità specifiche di scarica di elettrodi a composizione 70% HC, 20% Super P®, 10% teflon senza (blu) o con (rosso) trattamento termico a 70°C per 3 ore sottovuoto.

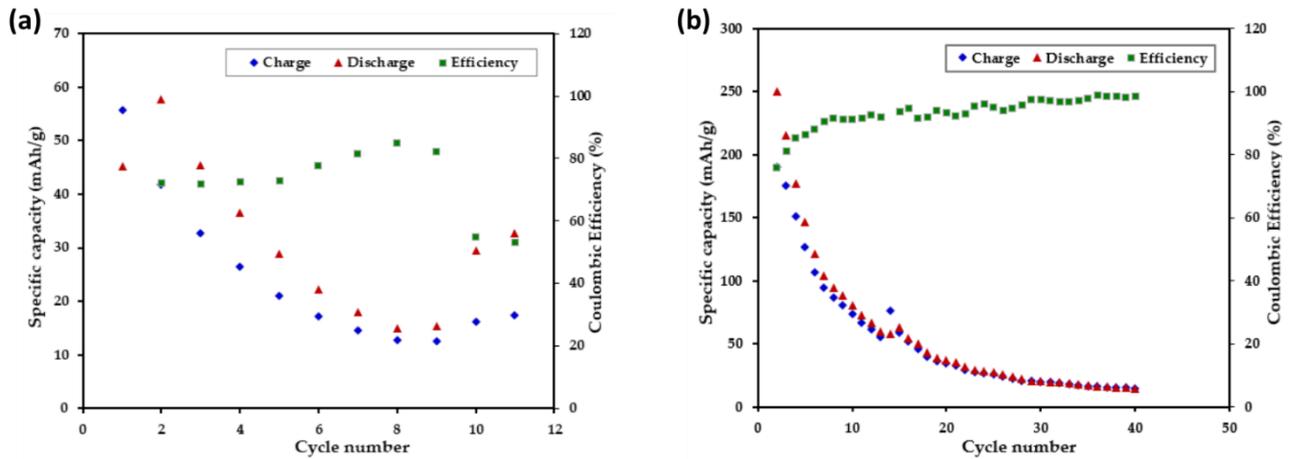


Figura 29. (a) Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli durante la carica (blu) e la scarica (rosso), ed efficienza coulombica per un elettrodo a composizione 90% CNT, 10% teflon; (b) Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli durante la carica (blu) e la scarica (rosso), ed efficienza coulombica per un elettrodo a composizione 70% CNT, 20% Super P®, 10% teflon.

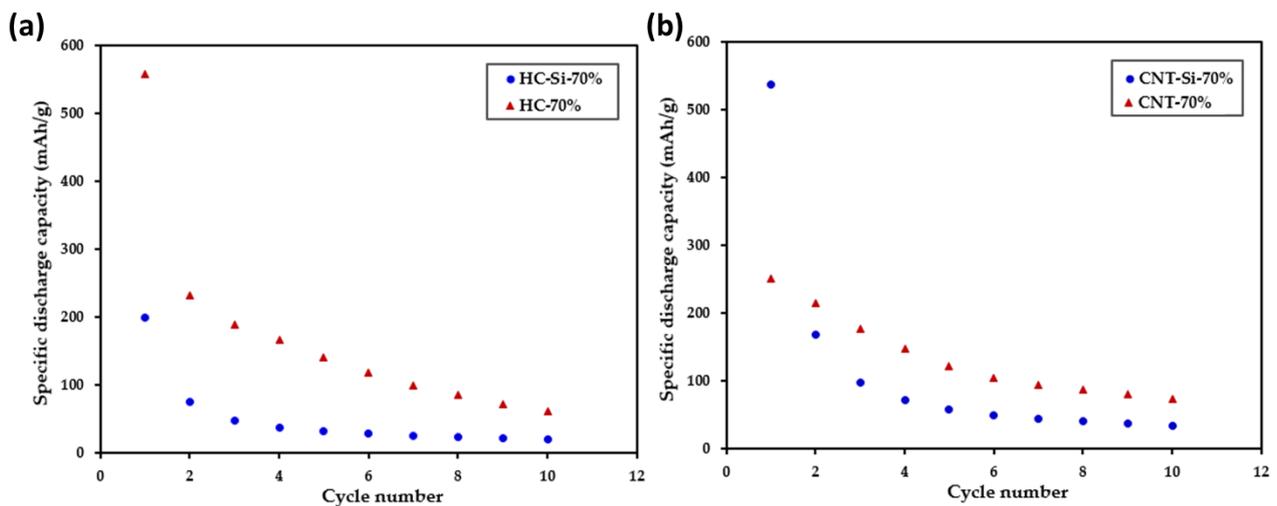


Figura 30. Confronto tra le capacità specifiche di scarica di elettrodi a composizione: (a) 70% HC, 20% Super P®, 10% PTFE (rosso) e 70% HC-Si, 20% Super P®, 10% teflon (blu); (b) 70% CNT, 20% Super P®, 10% teflon (rosso) e 70% CNT-Si, 20% Super P®, 10% teflon (blu).

Ciò può essere spiegato considerando che, come mostrato dalle micrografie SEM riportate in Figura 31, i due componenti non sembrano essere opportunamente miscelati: in altre parole, il Si sembra non essere incorporato in modo omogeneo nella matrice carboniosa. La matrice carboniosa, inoltre, sembra essere confinata nella parte interna del materiale, il che potrebbe in qualche modo impedire la sua completa partecipazione al processo elettrochimico. Come previsto per qualsiasi altro materiale a base di silicio, l'attività elettrochimica dei due composti decade quindi rapidamente a causa dei ben noti limiti degli anodi di silicio già illustrati in precedenza.

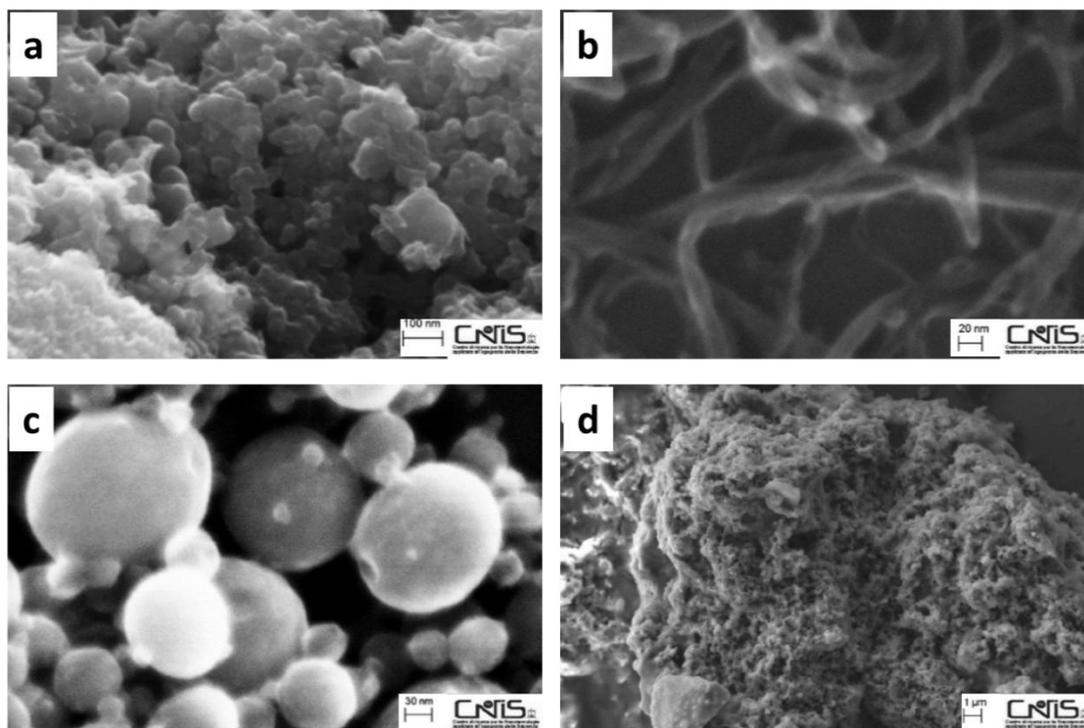


Figura 31. Micrografie SEM di (a) HC, (b) CNT, (c) nanoparticelle di Si, (d) CNT-Si

### Conclusioni e Prospettive

A partire da nanoparticelle di Si commerciali e due matrici carboniose, una commerciale e una già sviluppata in un'attività di ricerca precedente, sono stati sintetizzati due nanocompositi C-Si da utilizzare come anodi per batterie Li-ione. Le matrici carboniose tal quali hanno entrambe mostrato una scarsa ciclabilità, che è stata notevolmente aumentata aggiungendo alla formulazione del materiale anodico 20% in massa di carbone Super P<sup>®</sup>. Si è verificato che tracce di umidità causano un drastico calo delle prestazioni elettrochimiche, che possono essere migliorate trattando il materiale a 70°C per 3 ore sottovuoto. I materiali nanocompositi C-Si hanno mostrato una capacità specifica più bassa rispetto ai corrispondenti materiali carboniosi di partenza. Come dimostrato dall'analisi SEM, questo inatteso fenomeno potrebbe essere imputato al fatto che le nanostrutture di Si non sono state correttamente incapsulate nella matrice carboniosa. Al contrario, non solo Si e C sembrano essere non ben mescolati, ma il C sembra addirittura trovarsi nella parte più interna. Per questo motivo, dunque, la matrice carboniosa potrebbe (i) non essere stata in grado di contenere le variazioni volumetriche del Si nel corso dei cicli di carica/scarica e (ii) non essere stata completamente disponibile alla partecipazione al processo elettrochimico. Per questo motivo, la procedura sintetica dovrebbe essere ottimizzata, modificando l'ordine e il tempo di miscelazione o il rapporto C-Si. I dati qui riportati sono stati utilizzati come base per la risposta ai revisori della relazione tecnica prodotta nell'ambito di un Accordo di Programma tra Ministero della Transizione Ecologica ed ENEA: F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, P. Atanasio, E. Gualtieri, *Caratterizzazione elettrochimica di celle al litio o di celle ibride ad alligazione/conversione con anodi a base di nanostrutture di silicio o elettrodi ibridi silicio/carbonio*, Report RdS/PTR2021/253.

### 1.3 – Nanotubi di carbonio decorati: studi di base propedeutici ad applicazioni in ambito sensoristico

A partire da quanto già fatto con i nanotubi di carbonio nell'ambito dello studio riportato al Capitolo 1.2, si è pensato di decorare le pareti dei CNTs con diversi tipi di nanoparticelle (NPs), formando così materiali nanocompositi aventi le proprietà di entrambi i componenti.<sup>46</sup> La decorazione dei CNTs è importante per ottenere sensori, celle a combustibile e nanoelettronica altamente sensibili.<sup>47</sup> In questo caso l'obiettivo finale, nell'ambito di una collaborazione a lungo termine con la *Klopmann srl*, è quello di ottenere inchiostri stampabili che fungano da sensori di gas tossici da incorporare in tessuti tecnici per abiti da lavoro. L'obiettivo preliminare a medio termine, invece, è stato quello di effettuare uno studio di base che comprendesse la sintesi e la caratterizzazione delle proprietà elettriche dei CNTs decorati mediante la *Kelvin probe force microscopy* (KPFM), una variante non convenzionale della più classica microscopia a forza atomica, in cui il potenziale di superficie del campione viene misurato e trasformato nella mappa della funzione di lavoro. Il lavoro è stato condotto in collaborazione con il Prof. D. Passeri del Dipartimento SBAI. I CNTs sono stati decorati con nanostrutture di Ag, Au, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Materiali nanocompositi CNTs-Ag, CNTs-Au, CNTs-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sono già stati riportati in letteratura, e sono stati scelti in vista dell'obiettivo a lungo termine del progetto. CNTs rivestiti con argento (Ag-CNTs), infatti, sono stati ampiamente impiegati come catalizzatori, limitatori ottici a banda larga, battericidi, sensori e dispositivi nanoelettronici con elevata conduttività elettrica.<sup>48</sup> I CNTs decorati con oro (Au-CNTs), invece, sono stati impiegati come catalizzatori, sensori biologici e di gas.<sup>49</sup> Ossidi di metalli di transizione come ZnO, MnO<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sono stati considerati come validi sostituti di Au e Ag, in quanto abbondanti, a basso costo, elettrochimicamente e chimicamente stabili.<sup>50</sup> CNTs-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hanno trovato applicazione in dispositivi optoelettronici, condensatori elettrochimici, materiali magnetici, catalizzatori eterogenei, sensori a stato solido, anodi per batterie agli ioni di litio, catalizzatori.<sup>51</sup> Le decorazioni sono state effettuate mediante metodi chimici in soluzione. Oltre che tramite KPFM, i campioni ottenuti sono stati caratterizzati da un punto di vista strutturale e morfologico mediante diffrazione dei raggi X, microscopia elettronica a scansione (SEM), microscopia a forza atomica (AFM) e spettroscopia Raman. Si riportano di seguito i dettagli e i principali risultati.

#### Risultati e Discussione

I CNTs commerciali, come è noto, non sono monodispersi, hanno diverso numero di pareti, una superficie idrofobica e sono insolubili in solventi organici e soluzioni acquose. Per renderli più facili da maneggiare e per facilitarne l'ulteriore decorazione, sono stati funzionalizzati mediante un trattamento acido in HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrati 1:3 v/v. La miscela è stata sonicata per 6 ore (per disperdere bene i nanotubi) e lasciata riposare a temperatura ambiente per 24 ore. La sospensione risultante è stata diluita con acqua distillata e filtrata. Il prodotto solido è stato lavato con acqua distillata e risospeso in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4:1. La sospensione finale è stata sonicata a 70°C per 3 ore, diluita in acqua e filtrata. Il prodotto solido è stato lavato e asciugato in un forno a 100 °C per 2 ore per far evaporare completamente il solvente, con una resa in massa del 59,57%. Lo scopo del primo trattamento acido, denominato "processo di taglio", è quello di rompere le pareti dei nanotubi per funzionalizzarli con gruppi contenenti ossigeno. Le pareti dei nanotubi sono cristalline e hanno una struttura organizzata con elevata conduttività. Il secondo trattamento acido

<sup>46</sup> *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2679–2694.

<sup>47</sup> *Chem. Commun.* **2004**, *1*, 34.

<sup>48</sup> *Small* **2005**, *1*, 975–979.

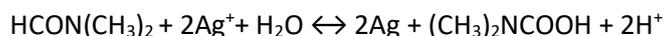
<sup>49</sup> *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21014–21020.

<sup>50</sup> *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780.

<sup>51</sup> *Comptes Rendus. Chimie*, **2014**, *17*, 958–963.

con soluzione piranha, denominato "processo di incisione", viene utilizzato per accorciare la lunghezza dei nanotubi e aiuta anche nell'ulteriore funzionalizzazione.

Per la decorazione con Ag, è stata effettuata una riduzione in situ di  $\text{Ag}^+$  in presenza di DMF, secondo la reazione:



25 mg di CNT e 25 mg di SDS sono stati sospesi in 20 ml di DMF e sonicati per 1 ora a temperatura ambiente. Successivamente, il pH è stato portato a 3 con  $\text{HNO}_3$  1 M, la miscela è stata mescolata per 15 minuti, e infine sono stati aggiunti 3 mL di  $\text{AgNO}_3$  0,1 M. La miscela di reazione è stata tenuta sotto agitazione costante a  $60^\circ\text{C}$  per 1 h, e poi fatta decantare a temperatura ambiente per 16 h. Filtrazione sottovuoto e lavaggi con etanolo, acqua distillata e acetone sono stati eseguiti in sequenza per rimuovere rispettivamente DMF, SDS e acqua distillata. Il prodotto solido è stato raccolto ed essiccato a  $100^\circ\text{C}$  per 1 h, con una resa del 36%. Le particelle di Ag sono risultate ben visibili, omogeneamente distribuite su tutta la superficie del campione ma parzialmente aggregate (Figura 32), e il diffrattogramma mostra il picco tipico dell'Ag (111) a  $38^\circ$  (Figura 33).

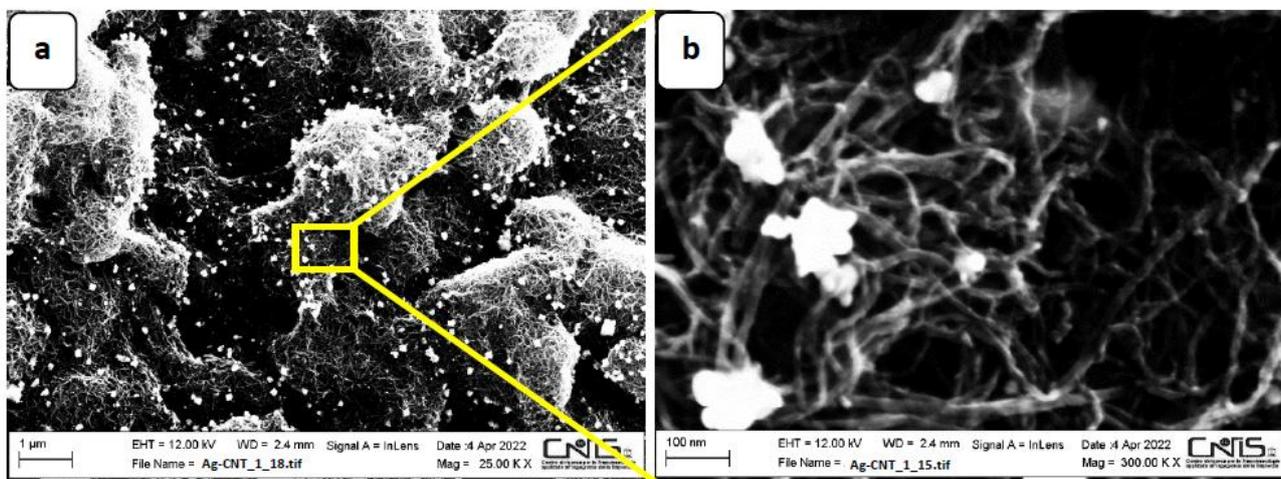


Figura 32. Micrografie SEM dei CNTs-Ag.

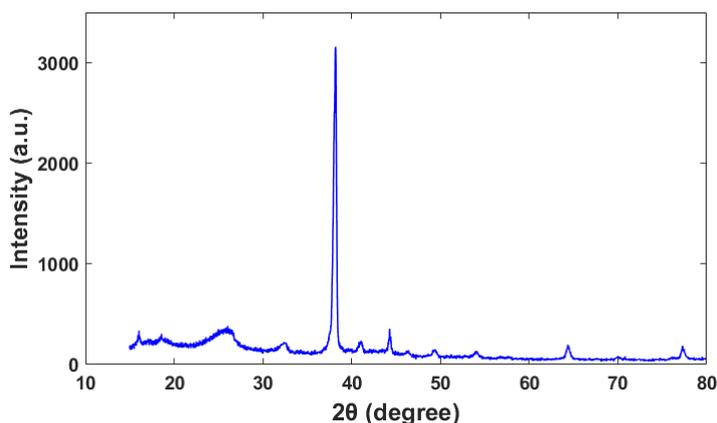
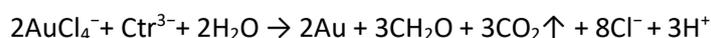


Figura 33. XRD di CNTs-Ag.

L'ancoraggio delle NPs di Au alle pareti dei nanotubi è stato ottenuto mediante riduzione a caldo degli ioni oro ( $\text{Au}^{3+}$ ) utilizzando citrato di sodio come agente riducente e tensioattivo sulla superficie dei CNTs, secondo la reazione:



10 mg di  $\text{HAuCl}_4$  e 1 mg di CNTs sono stati sospesi in 1 mL di acqua distillata e sonicati per 15 minuti a temperatura ambiente. Successivamente, la soluzione è stata diluita a 100 mL e portata ad ebollizione sotto

agitazione magnetica. Ad una temperatura di ebollizione di circa 120°C, il citrato di sodio è stato successivamente aggiunto alla miscela bollente. Una soluzione 40 mg/mL di citrato di sodio è stata aggiunta alla miscela, che è stata tenuta sotto agitazione per ulteriori 15 minuti e poi lasciata decantare a temperatura ambiente. L'analisi SEM ha dimostrato che le nanoparticelle sono effettivamente presenti su tutto il campione, e sono ben distribuite. Presentano una buona monodispersione, con dimensioni intorno a 20-30 nm (Figura 34)

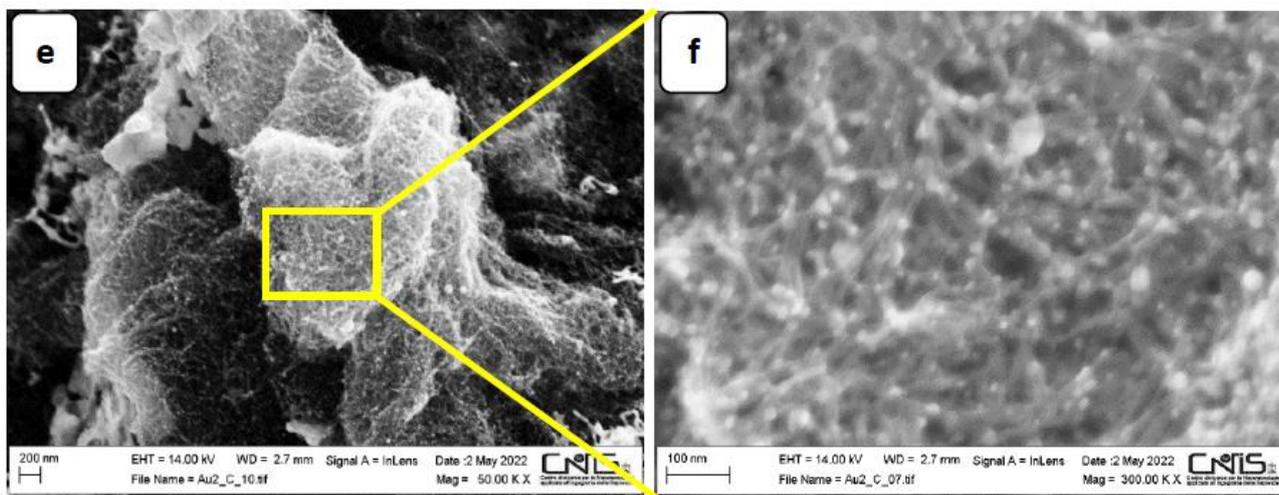


Figura 34. Micrografie SEM di CNTs-Au.

I CNTs-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sono stati ottenuti per precipitazione chimica. Tipicamente, 25 mg di Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 25 mg di CNTs e 25 mg di SDS sono stati aggiunti a 10 ml di acqua distillata e sonicati per 1 ora a temperatura ambiente. Successivamente, una soluzione di idrossido di ammonio (25% NH<sub>3</sub>, 7 M) è stata aggiunta lentamente alla sospensione con un'agitazione vigorosa fino a quando il pH ha raggiunto 9,5. Dopo aver agitato per 30 minuti, la soluzione è stata filtrata sottovuoto e lavata ripetutamente con acqua distillata. Il prodotto è stato essiccato per una notte a 100°C. Contrariamente a quanto osservato per CNTs-Au, in questo caso l'ossido si presenta in forma aggregata e scarsamente monodisperso (Figura 35). Per questo motivo, il campione non è stato ritenuto adeguato ad uno studio KPFM.

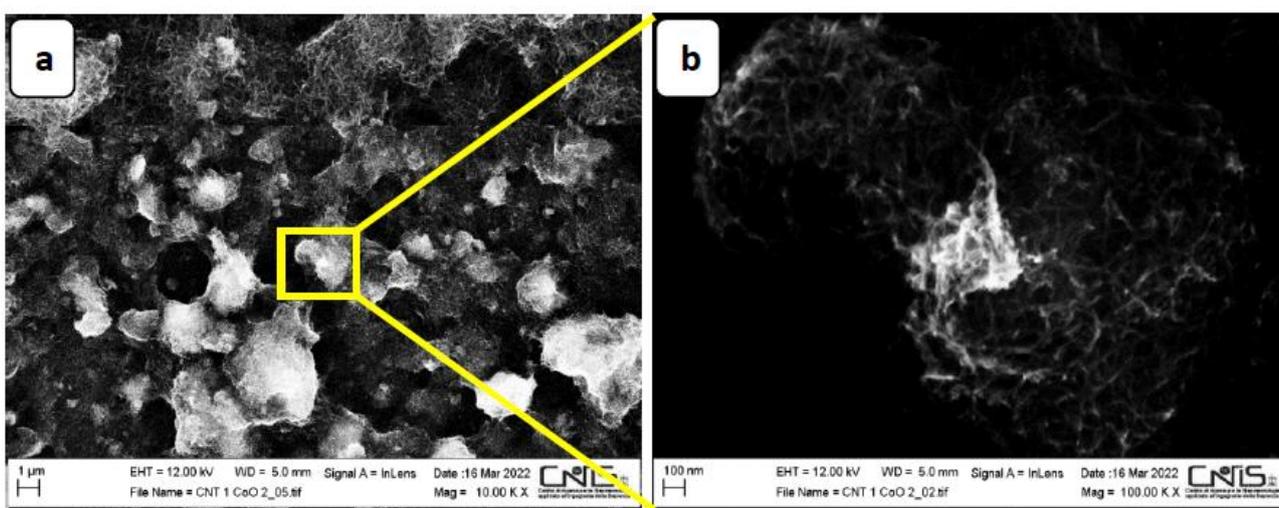


Figura 35. Micrografie SEM di CNTs-Co<sub>3</sub>Au<sub>4</sub>.

La microscopia KPFM misura una differenza di potenziale di contatto (CPD) tra una punta AFM conduttrice e un campione. La tensione CPD (VCPD) tra la punta e il campione è definita come:

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{tip} - \Phi_{sample}}{-e}$$

dove  $\Phi_{tip}$  e  $\Phi_{sample}$  sono le funzioni di lavoro della punta e del campione, ed  $e$  è la carica elettronica. A causa delle differenze nei livelli di energia di Fermi della punta e del campione, quando una punta AFM viene avvicinata alla superficie del campione si genera una forza elettrica tra la punta e la superficie del campione. I livelli di energia della punta e della superficie del campione quando sono separati da una distanza  $d$  e non accoppiati elettricamente sono mostrati nella Figura (36-a). Se la punta e la superficie del campione sono sufficientemente vicine per il tunneling elettronico, l'equilibrio richiede che i livelli di Fermi si allineino in uno stato stazionario. I livelli di Fermi si allineeranno attraverso il flusso di corrente elettronica al contatto elettrico, portando il sistema all'equilibrio, come mostrato nella Figura (36-b). Una  $V_{CPD}$  apparente si forma quando la punta e la superficie del campione sono cariche. A causa del  $V_{CPD}$ , una forza elettrica agisce sulla regione di contatto. Questa forza può essere annullata, come illustrato nella Figura (36-c). La carica superficiale nell'area di contatto viene eliminata dalla polarizzazione esterna applicata ( $V_{DC}$ ) se la tensione esterna applicata ha la stessa grandezza del  $V_{CPD}$  nella direzione opposta. La differenza della funzione di lavoro tra la punta e il campione è uguale alla quantità di polarizzazione esterna applicata ( $V_{DC}$ ) che annulla la forza elettrica risultante dalla  $V_{CPD}$ ; quindi, la funzione di lavoro del campione può essere determinata quando la funzione di lavoro della punta è nota.<sup>52</sup>

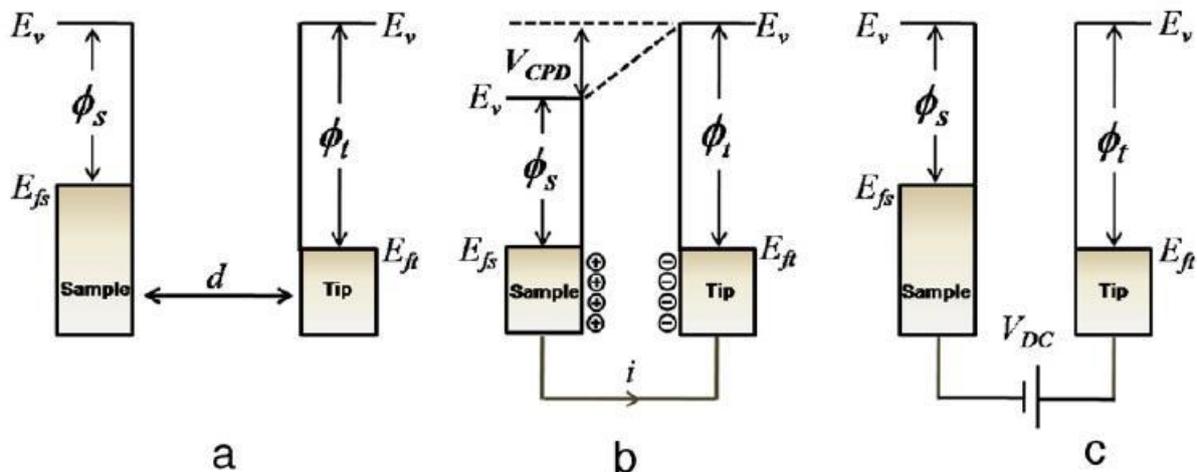


Figura 36. Livelli di energia elettronica associati al campione e alla punta AFM in tre casi: (a) c'è una distanza  $d$  tra la punta e il campione senza alcun contatto elettrico tra di loro, (b) il campione e la punta sono collegati elettricamente e (c) viene applicata una tensione esterna ( $V_{DC}$ ) tra il campione e la punta per annullare la CPD e quindi la forza elettrica tra la punta e il campione.  $E_v$  è il livello di energia del vuoto,  $E_{fs}$  ed  $E_{ft}$  sono i livelli di energia di Fermi rispettivamente del campione e della punta.

KPFM misura la funzione di lavoro del campione ( $\Phi_{sample}$ ) applicando una tensione  $V_{AC}$  e una tensione  $V_{DC}$  alla punta AFM.  $V_{AC}$  produce forze elettriche oscillanti tra la punta dell'AFM e la superficie del campione, mentre  $V_{DC}$  annulla le forze elettriche oscillanti avviate dal CPD tra la punta e la superficie del campione. Le misurazioni sono state condotte utilizzando la distanza punta-campione per cui è minimizzato il rumore, ovvero 10 nm. Le mappe finali della WF dei CNT prima e dopo la decorazione con Ag e Au sono rappresentate rispettivamente nelle Figure 37, 38 e 39. Per le misure, i campioni sono stati dispersi su un wafer di Si cromato.

<sup>52</sup> *Surface Science Reports* **2011**, 66, 1-27.

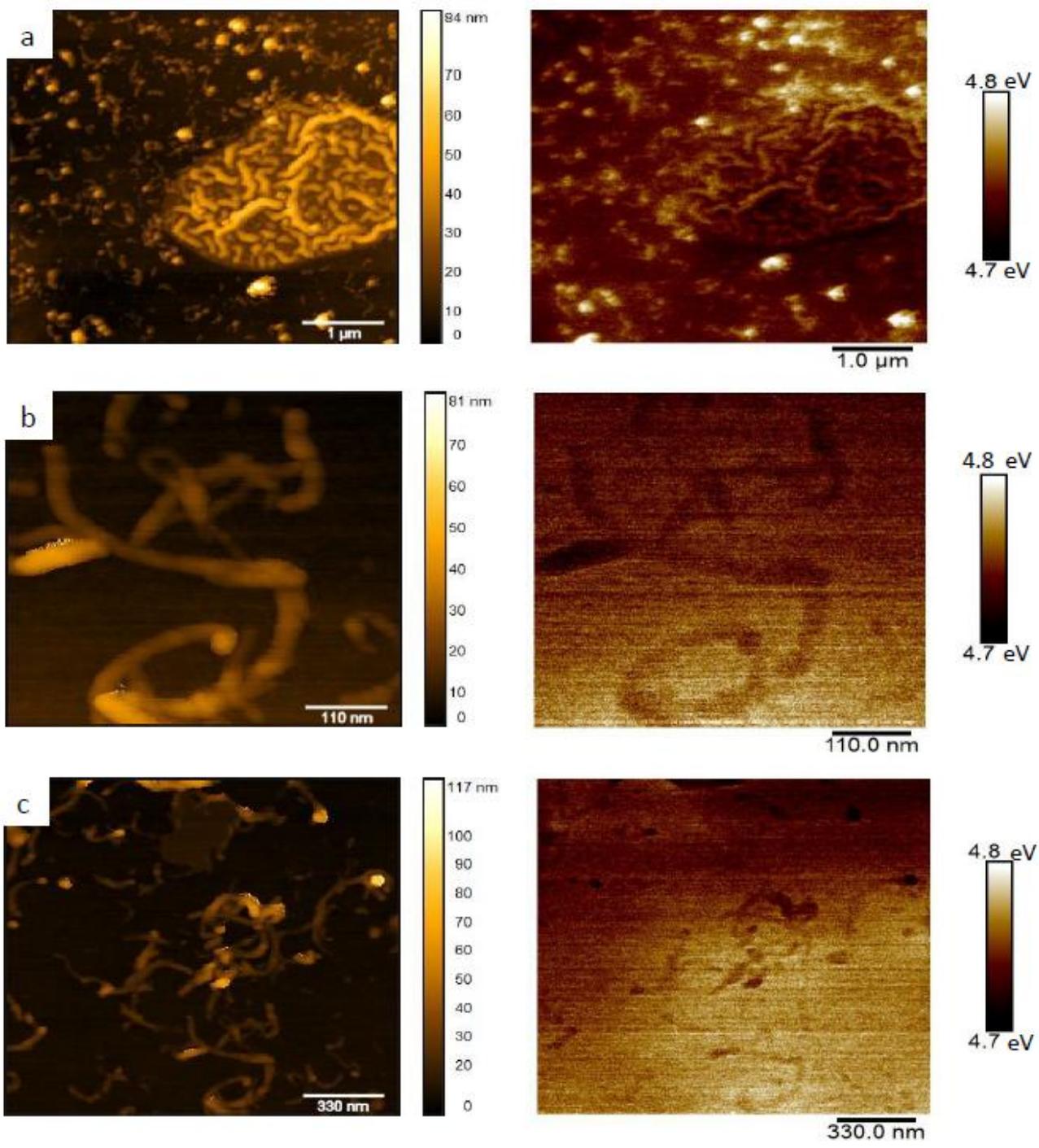


Figura 37. (a sinistra) Topografia e immagini WF (a destra) di CNTs su Si cromato.

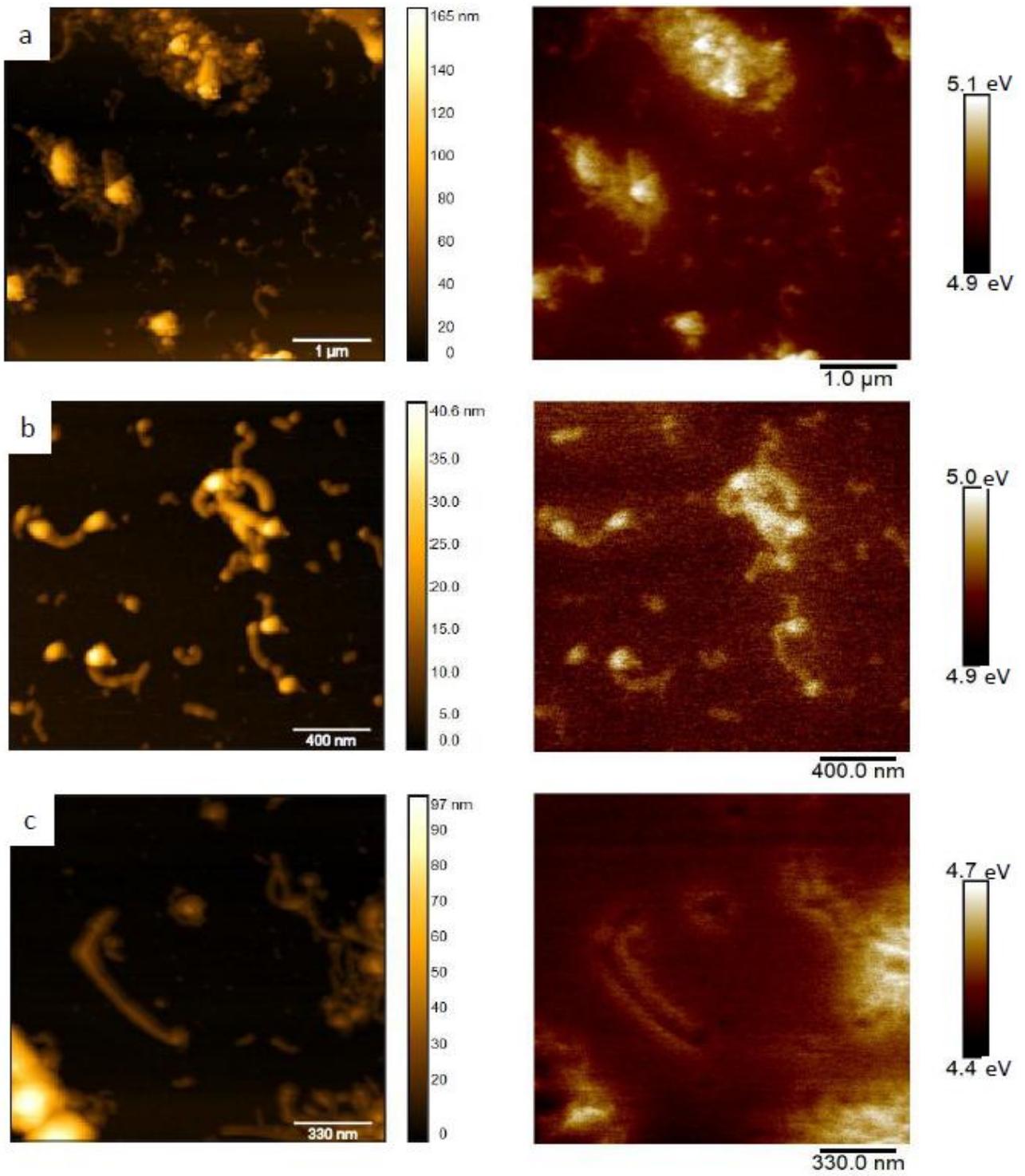


Figura 38. (a sinistra) Topografia e immagini WF (a destra) di CNT-Au su Si cromato.

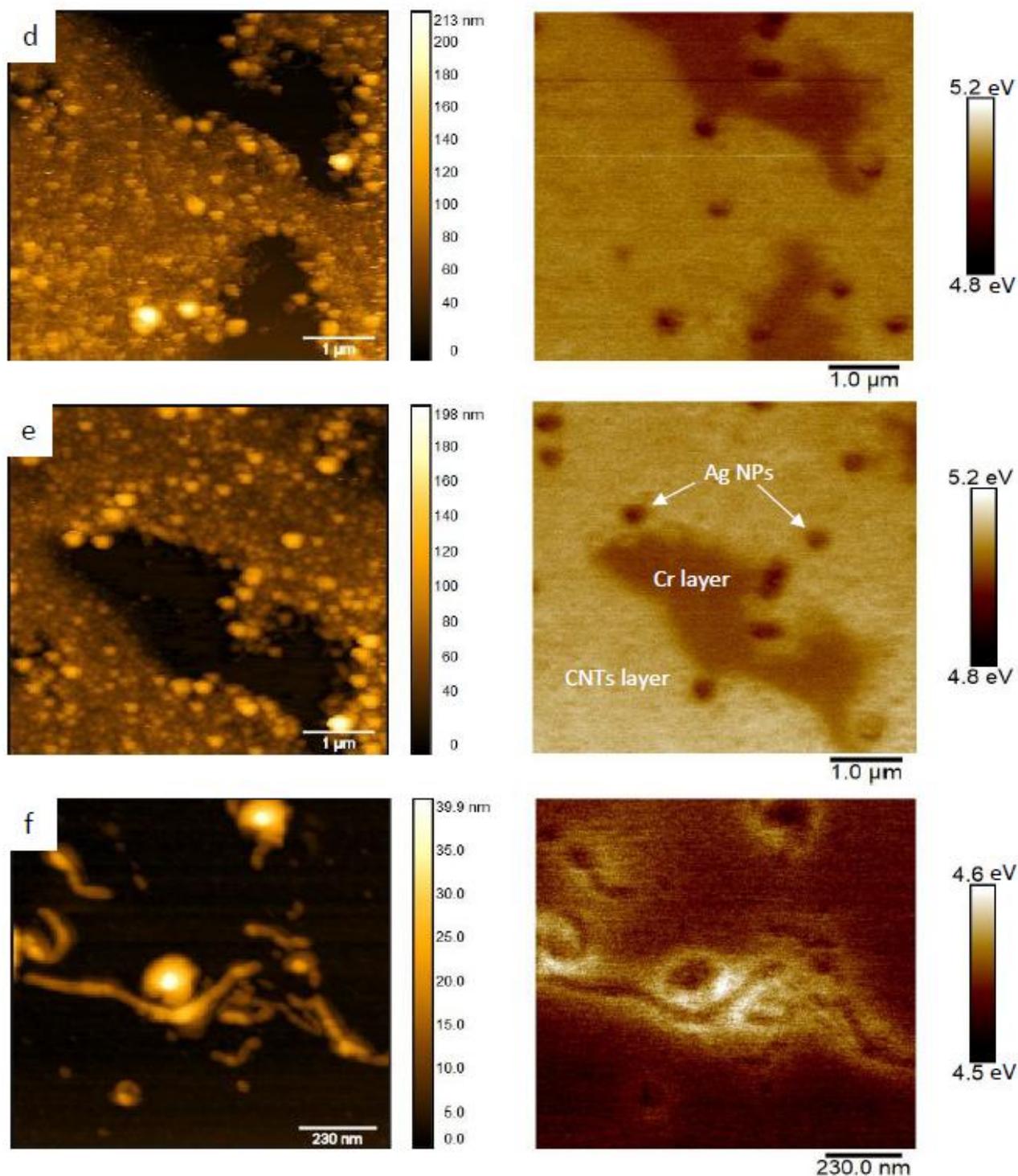


Figura 39. (a sinistra) Topografia e immagini WF (a destra) di CNTs-Ag su Si cromato.

La WF dei CNTs (con bassa concentrazione) sul substrato di Si cromato prima della decorazione è risultata essere nell'intervallo di 4,7-4,8 eV, che può essere tuttavia sottostimata a causa della presenza del substrato di Cr. Dopo la decorazione, la WF dei CNT cambia: per il campione di CNTs-Ag mostrato nell'immagine (e) della Figura 39 è stato ottenuto un valore più alto, cioè 5.0 eV. Questo valore può essere più realistico in quanto è meno influenzato dalla presenza del substrato di Cr a causa dell'aumento della concentrazione dei CNTs. Nel caso delle Au-NPs, la WF ottenuta è stata di 4,92 eV, che è vicina ma

leggermente inferiore ai valori teorici riportati in letteratura. Questa diminuzione può essere associata alla presenza dei CNT e del substrato Cr che hanno valori di WF più bassi.

### **Conclusioni e Prospettive**

I valori di WF ottenuti per CNTs, CNTs-Au e CNTs-Ag sono ragionevoli rispetto a quanto riportato in letteratura. Tuttavia, sono necessarie ulteriori indagini per accertare se questi valori siano reali o dovuti alla presenza del substrato di cromo. Al fine di migliorare i risultati, si è scoperto che la situazione ideale per misurare il WF reale è quella di avere un film continuo di CNTs prima e dopo la decorazione sul substrato di Cr come l'immagine (e) della Figura 39. Un possibile sviluppo del lavoro potrebbe essere caratterizzare la WF dello strato di Cr con una tecnica indipendente come la spettroscopia fotoelettronica ultravioletta (UPS) o l'effetto fotoelettrico (PE) per avere un insieme di materiali con WF noto. In ogni caso la tecnica KPFM utilizzata in questo studio ha permesso una corretta distinzione tra i materiali, anche se dovrebbe essere studiato un approccio per ottenere la reale WF dei nanomateriali su un substrato. I risultati riportati in questo capitolo sono parte del manoscritto: F.A. Scaramuzzo, D. Passeri et al., *Quantitative issues in surface potential imaging and work function measurement at the nanoscale using Kelvin probe force microscopy*, attualmente in preparazione.

## 1.4 – Nanotubi di TiO<sub>2</sub> in forma di array: sintesi di membrane autoportanti e decorazione con nanostrutture metalliche per batterie Li-ione e Na-ione

Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), nella sua forma cristallina anatasio, è un materiale potenzialmente interessante per la fabbricazione di microanodi per batterie Li-ione e Na-ione. Questo perché, nonostante abbia un potenziale di litiazione/delitiazione più alto e una capacità teorica più bassa della grafite e degli altri materiali carboniosi normalmente utilizzati (Figure 2 e 3), è caratterizzato da una trascurabile variazione di volume durante la ciclazione. L'intercalazione degli ioni avviene con concomitante riduzione del Ti(IV) a Ti(III), secondo la reazione:



Utilizzando una forma nanostrutturata, è possibile massimizzare i potenziali vantaggi, in quanto si sfruttano l'elevato rapporto superficie/volume tipico di questi sistemi e il limitato percorso di diffusione degli ioni.<sup>53</sup> La sintesi di array di nanotubi di TiO<sub>2</sub> per via elettrochimica a partire da un substrato di Ti metallico è nota in letteratura, ed è estremamente utilizzata perché è rapida, economica, e permette un ottimo controllo dei parametri morfologici delle nanostrutture finali.<sup>54-55</sup> Nel corso della mia precedente attività scientifica mi sono occupata a lungo di questi sistemi, sia per studi di base sia per applicazioni nell'ambito della conversione dell'energia.<sup>56-57</sup> I nanotubi di biossido di titanio in forma di array sono stati già utilizzati per la fabbricazione di microanodi per batterie Li-ione.<sup>58</sup> Tutti gli esempi di letteratura fanno uso dei nanotubi ancorati al substrato metallico a partire da cui vengono sintetizzati, e che viene di fatto utilizzato come collettore di corrente. Tuttavia, questo rende impossibile determinare il peso del materiale elettrochimicamente attivo per via diretta tramite pesata analitica. Di conseguenza, non è possibile determinare l'effettiva capacità specifica del materiale, e le proprietà elettrochimiche vengono di solito espresse come capacità per area superficiale. Per questo motivo ci si è posti l'obiettivo di sintetizzare membrane autoportanti di array di nanotubi di TiO<sub>2</sub>, che potessero quindi essere pesate prima di essere utilizzate come anodi per batterie Li-ione e Na-ione. Successivamente gli arrays sono stati decorati con nanostrutture di Ag, in grado di formare una lega con il litio, al fine di indagare eventuali effetti sinergici e modulare le proprietà elettrochimiche finali del sistema di accumulo. Le nanostrutture sono state caratterizzate tramite SEM-EDX, XRPD e test elettrochimici in configurazione di semicella.

### Materiali e Metodi

I nanotubi di TiO<sub>2</sub> in forma di array sono stati sintetizzati per via elettrochimica utilizzando elettroliti organici polari, in particolare glicole etilenico contenente sali fluorurati, in condizioni di reazione che io stessa ho contribuito a mettere a punto nel corso di studi precedenti.<sup>59</sup> La sintesi dei nanotubi con questa metodologia, schematizzata in Figura 40, prevede due reazioni simultanee: l'ossidazione del titanio metallico in acqua, assistita dalla presenza di un campo elettrico, per formare TiO<sub>2</sub> e la dissoluzione del TiO<sub>2</sub> stesso ad opera dei fluoruri presenti nell'elettrolita.

<sup>53</sup> *Batteries* **2018**, *4*, 7.

<sup>54</sup> *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331–3334.

<sup>55</sup> *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays - Synthesis, Properties, and Applications*, ISBN 978-1-4419-0067-8, **2009**, Springer Eds.

<sup>56</sup> F.A. Scaramuzzo, A. Pozio, A. Masci, F. Mura, A. Dell'Era, A. Curulli, M. Pasquali, *J. Appl. Electrochem.* **2015**, *45*, 727-733.

<sup>57</sup> F.A. Scaramuzzo, A. Dell'Era, G. Tarquini, R. Caminiti, P. Ballirano, M. Pasquali, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24871-24876.

<sup>58</sup> *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8160.

<sup>59</sup> F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, F. Mura, A. Pozio, A. Dell'Era, A. Curulli, *Chem. Eng. Trans.* **2014**, *41*, 223-228.

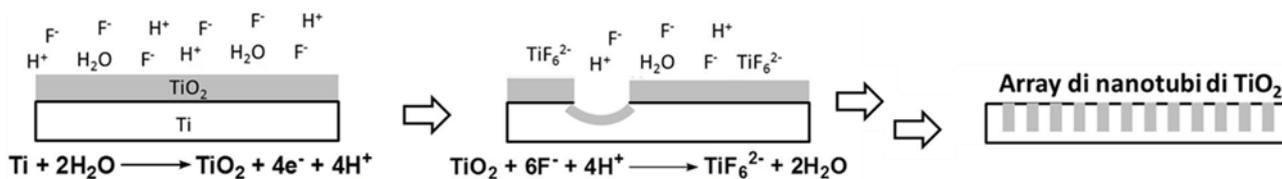


Figura 40. Schema del processo di formazione dei nanotubi di  $TiO_2$  per via elettrolitica in solvente organico polare, in presenza di acqua e fluoruri.

Per la sintesi è stata utilizzata una cella progettata *ad hoc*, e riportata in Figura 41. I nanotubi così ottenuti sono stati successivamente cristallizzati in forma anatasio tramite trattamento termico.

Gli arrays sono stati decorati con nanostrutture di Ag ottenute a partire da  $AgNO_3$ : a partire da protocolli già presenti in letteratura,<sup>60</sup> è stata messa a punto una procedura innovativa rapida, economica e sostenibile, in quanto evita l'uso di agenti riducenti chimici e solventi potenzialmente tossici. In particolare, la procedura prevede l'impregnazione degli arrays con la soluzione salina acquosa e la successiva fotoriduzione sotto luce UV. Il sistema sperimentale è riportato in Figura 42.

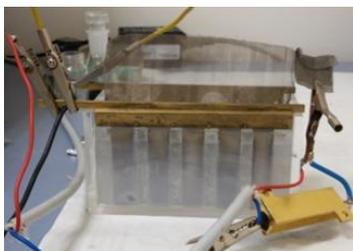


Figura 41. Cella utilizzata per la sintesi elettrochimica degli arrays di  $TiO_2$ .



Figura 42. Sistema sperimentale utilizzato per la decorazione degli arrays di  $TiO_2$  con Ag: (a) immersione dei campioni nella soluzione di  $AgNO_3$ , (b) esposizione dei campioni sotto luce UV per la fotoriduzione.

Al fine di ottenere membrane autoportanti, è stato necessario sviluppare una procedura adeguata a staccare gli arrays dal substrato di Ti metallico sottostante senza comprometterne le caratteristiche morfologiche. Per farlo, è stato ottimizzato un metodo che abbiamo denominato "metodo della doppia crescita". Tale metodo si basa sul fatto che, come da noi già riportato in letteratura, processi di anodizzazione successivi sullo stesso campione in condizioni sperimentali diverse (es. composizione elettrolitica, differenza di potenziale, temperatura) portano alla formazione di strati multipli di nanotubi con differenti caratteristiche morfologiche.<sup>61</sup> Sono stati quindi sintetizzati due strati successivi, di cui quello superiore cristallizzato in fase anatasio e quello inferiore amorfo. Per staccare gli arrays dal substrato metallico è stata sfruttata la proprietà di *etching* selettivo del  $TiO_2$  ad opera dell'acido fluoridrico: come è noto dalla letteratura, HF è in grado di corrodere il biossido di titanio amorfo, ma non l'anatasio. Il trattamento dei campioni con HF, quindi, ha permesso di ottenere la dissoluzione del solo strato amorfo e il conseguente distacco dell'array cristallino sotto forma di membrana autoportante. Il metodo è stato impiegato con successo sia sugli arrays tal quali, sia su quelli decorati con Ag (Figura 43).



Figura 43. Array di nanotubi di  $TiO_2$  parzialmente distaccato dal substrato di Ti metallico a seguito del trattamento con HF.

<sup>60</sup> *Electrochimica Acta* **2014**, *121*, 194-202.

<sup>61</sup> F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, F. Mura, A. Dell'Era, *AIP Conf. Proc.* **2015**, *1667*, 020005, doi:10.1063/1.4922561.

Le membrane autoportanti cristalline così ottenute sono state asciugate, pesate e infine utilizzate come anodi in batterie Li-ione, assemblate come celle a T in configurazione di semicella (Figura 44). Come elettrolita per le batterie Li-ione è stata utilizzata una soluzione 1 M di  $\text{LiPF}_6$  in etilencarbonato/dimetilcarbonato 1:1, per le batterie Na-ione è stata utilizzata una soluzione 1 M di  $\text{NaClO}_4$  in propilencarbonato. Le celle sono state fatte ciclare a C/10.

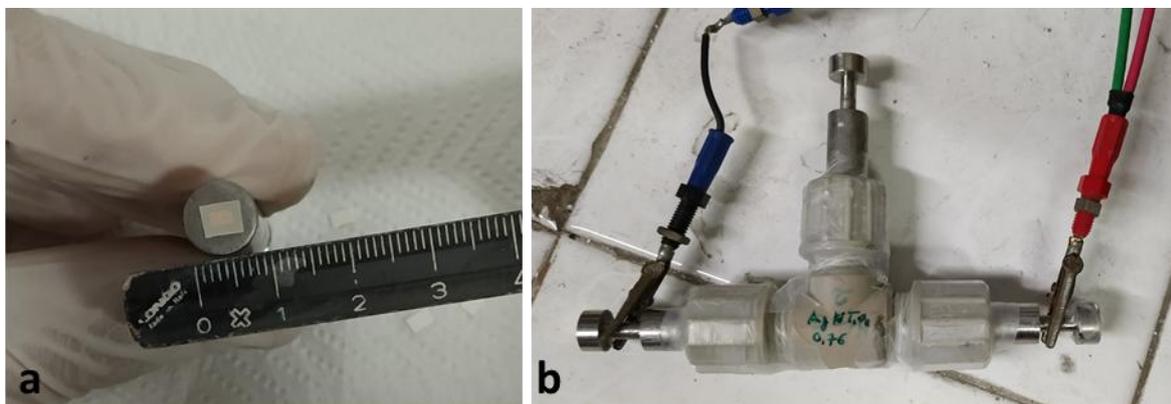


Figura 44. (a) membrana di  $\text{TiO}_2$  montata su collettore di corrente e (b) tipica cella a T assemblata per lo svolgimento del presente lavoro.

### Risultati e Discussione

I materiali sintetizzati sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e composizionale tramite SEM-EDX, mentre sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale tramite XRPD.

Come si può osservare in Figura 45, la sintesi elettrochimica ha portato ad ottenere arrays della lunghezza di alcuni micron. La fotoriduzione ha permesso di ottenere nanostrutture di Ag omogeneamente distribuite su tutta la superficie del campione, di cui costituiscono mediamente il 14% w/w. Le nanostrutture più piccole del diametro medio dei nanotubi sono penetrate anche all'interno, e si ritrovano distribuite su tutta la lunghezza dei nanotubi stessi, fino a costituire il 2,6% w/w del campione.

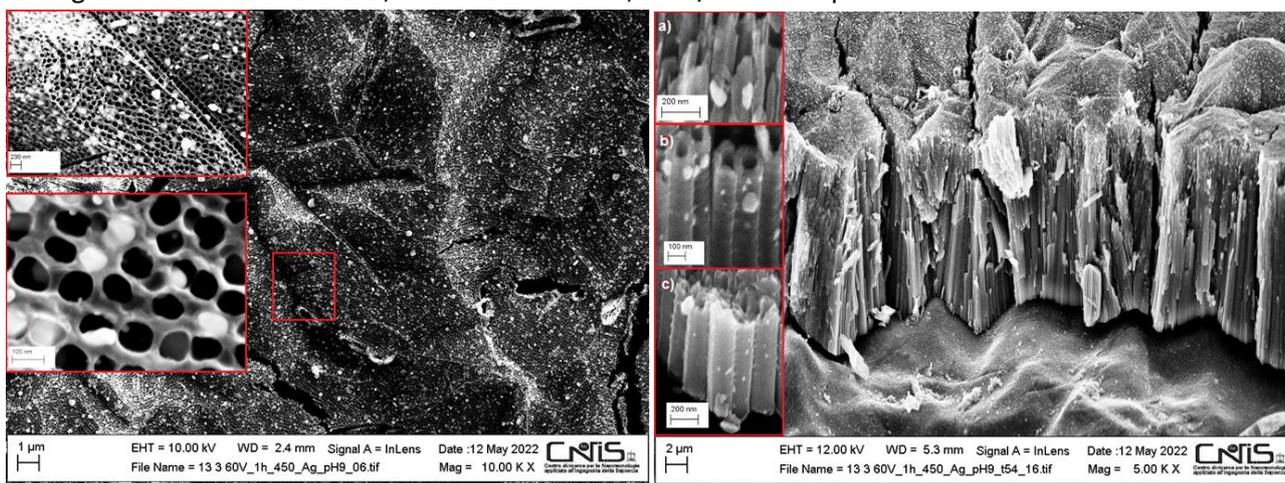


Figura 45. Micrografie SEM della superficie (sinistra) e della sezione (destra) di un tipico campione di array di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  decorati con Ag tramite fotoreduzione.

La presenza di Ag è stata evidenziata dall'analisi XRPD. Come evidente dai diffrattogrammi riportati in Figura 46, i picchi principali degli arrays sintetizzati su substrato di Ti e cristallizzati in forma anatasio sono quello a  $25^\circ$ , tipico dell'anatasio (101), e quello a  $38^\circ$ , dato dalla convoluzione del segnale di Ti (002) e anatasio (004). In presenza di Ag, mentre il picco a  $25^\circ$  resta costante, il picco a  $38^\circ$  aumenta di intensità per via del segnale dovuto alla presenza di Ag (111).

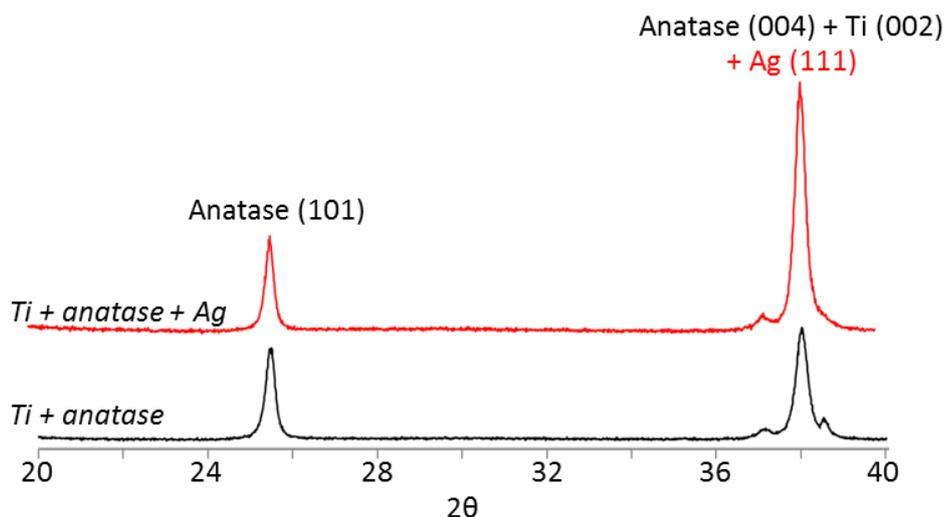


Figura 46. Diffratogrammi di tipici campioni di arrays di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  in fase anatasio prima e dopo la decorazione con Ag.

Applicando il cosiddetto “metodo della doppia crescita”, già descritto nella sezione precedente, sono stati ottenuti doppi strati di nanotubi, di cui quello superiore cristallizzato in fase anatasio e quello inferiore amorfo. La procedura è stata ottimizzata in modo tale che lo strato inferiore, amorfo, fosse il più corto possibile: come si può osservare in Figura 47, si è arrivati ad avere nanotubi lunghi solo poche centinaia di nanometri. Tale accorgimento è risultato necessario per poter effettuare l’*etching* con HF in maniera rapida ed ottenere un efficiente distacco della membrana. La micrografia SEM del fondo della membrana dopo il distacco, riportata in Figura 47, dimostra infatti che in queste condizioni sperimentali lo strato amorfo viene eliminato in maniera pressoché completa. La membrana risultante è quindi costituita da un array di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  anatasio con il fondo aperto. Il metodo applicato è risultato efficace sia sui campioni di ossido tal quale sia sui campioni decorati con Ag.

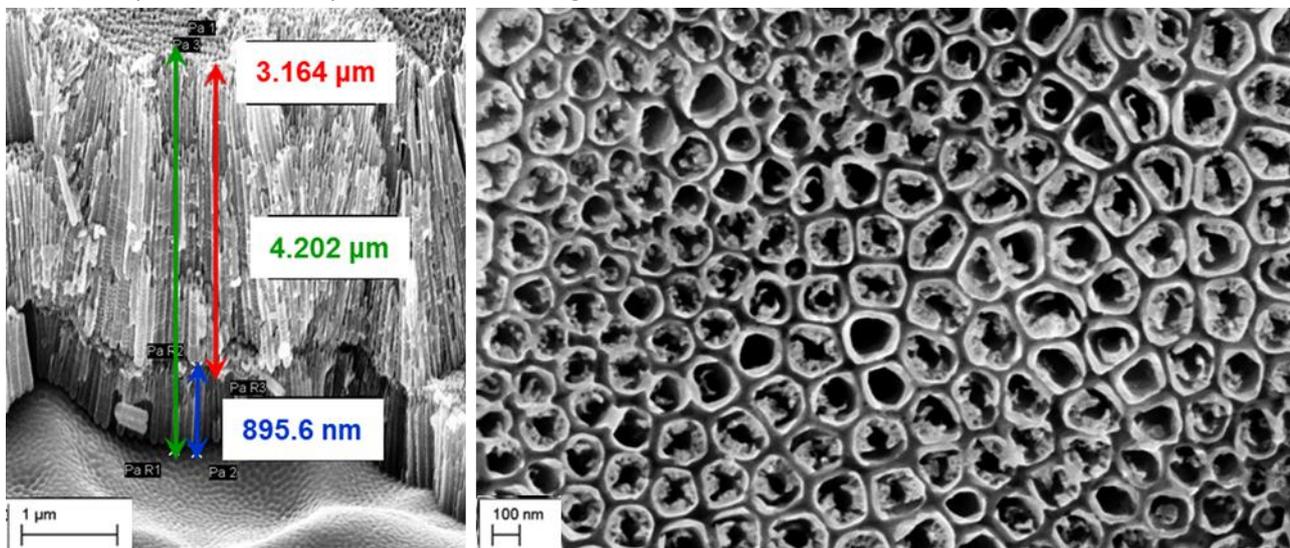


Figura 47. Micrografie SEM di tipici campioni di arrays di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  ottenuti tramite metodo della doppia crescita (sinistra) e fondo della membrana ottenuta dopo distacco selettivo dello strato amorfo tramite HF (destra).

I campioni così ottenuti sono stati pesati, montati su un collettore di corrente ed utilizzati come anodi in batterie Li-ione e NA-ione. Avendo determinato esattamente la massa della membrana utilizzata, è stato possibile determinare la capacità specifica del materiale. In Figura 48 sono riportati l’andamento del potenziale in funzione del tempo durante la ciclazione a C/10 e l’andamento della capacità specifica nel corso dei cicli per le batterie Li-ione. Nell’assemblaggio della cella è risultato cruciale il pretrattamento della

membrana. Come si può osservare in Figura 48a, e in Figura 48d-curve rosse, infatti, il materiale tal quale mostra inizialmente una curva di scarica estremamente promettente, ma già nei primissimi cicli si osserva una importante perdita irreversibile di capacità, che scende dai circa 217 mAh/g iniziali a meno di 17 mAh/g dopo soli 20 cicli. Tale repentino decadimento è stato imputato alla presenza di residue tracce di umidità: la sintesi, la decorazione ed il distacco, infatti, avvengono sempre in presenza di acqua, ed eventuali residui hanno effetti drammatici sulle prestazioni del materiale come anodo. Per ovviare a ciò, le membrane sono state asciugate sottovuoto a 70°C. In questo caso la perdita irreversibile di capacità tra il primo e il secondo ciclo scende dal 54% al 22%, e dopo 10 cicli si mantiene sopra i 100 mAh/g (Figura 48b, Figura 48d-curve verde). Risultati ancora migliori sono stati ottenuti utilizzando le membrane decorate con Ag, per le quali la perdita irreversibile di capacità tra il primo e il secondo ciclo è solo del 17%, mentre la capacità specifica dopo 10 cicli si attesta su valori poco inferiori a 150 mAh/g (Figura 48c, Figura 48d-curve blu). Nel caso delle membrane asciutte, sia tal quali che decorate, il grafico della curva galvanostatica potenziale vs tempo mostra due plateau chiaramente osservabili, a 1,7 V nella curva di scarica e 2,0 V nella curva di carica, rispettivamente corrispondenti al processo di litiazione e delitiazione. Entrambi questi plateau si restringono fino a scomparire nel corso delle ciclazioni.

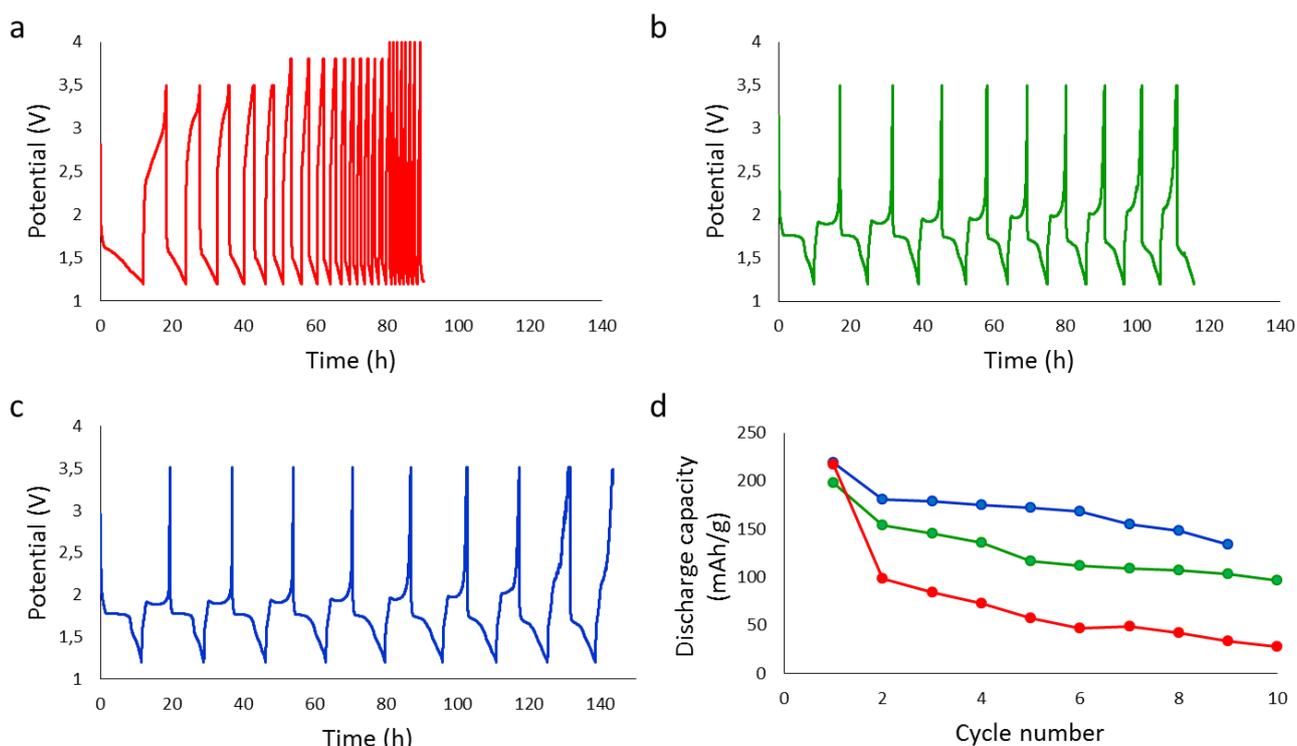


Figura 48. Curve potenziale vs tempo ottenute nel corso dei cicli di carica/scarica a C/10 per una membrana di (a) array di nanotubi di TiO<sub>2</sub> tal quali, (b) array di nanotubi di TiO<sub>2</sub> asciugati sotto vuoto, (c) array di nanotubi di TiO<sub>2</sub> decorati con Ag in batterie Li-ione. In (d) è riportato un confronto tra l'andamento delle capacità specifiche durante la ciclazione per i tre diversi tipi di campioni: nanotubi di TiO<sub>2</sub> tal quali in rosso, nanotubi di TiO<sub>2</sub> asciugati sotto vuoto in verde, nanotubi di TiO<sub>2</sub> decorati con Ag in blu.

Il diverso comportamento del materiale in presenza o in assenza di Ag è stato ulteriormente indagato tramite esperimenti di voltammetria ciclica, condotti sulle celle assemblate come per gli esperimenti in galvanostatica. Come si può osservare in Figura 49, la voltammetria ciclica condotta a 0,05 mV/s su campioni non decorati evidenzia la presenza di un picco in ossidazione a 2,1 V attribuito alla de-intercalazione del litio, e di due picchi in riduzione rispettivamente a 1,46 e 1,7 V. In aggiunta a questi picchi, nel caso di campioni decorati compaiono un picco in ossidazione a 1,8 V e uno in riduzione a 1,3 V.

Questi picchi, di intensità inferiore rispetto agli altri, sono stati attribuiti proprio alla presenza dell'argento, in grado di formare leghe con il litio secondo la reazione:



dove  $x$  dipende dalla fase cristallina in cui si trova l'argento. La bassa intensità dei picchi può essere ascrivibile alla bassa quantità di Ag effettivamente depositata ed elettrochimicamente attiva.

Sia in assenza che in presenza di argento, aumentando la velocità di scansione, ad esempio a 0,1 o 0,2 mV/s, i picchi relativi all'intercalazione *shiftano* a potenziali più alti, mentre quelli relativi alla deintercalazione *shiftano* a potenziali più bassi. Il processo tende a diventare irreversibile. I picchi legati alla presenza dell'argento, invece, non sono più visibili. Tale evidenza sperimentale, non mostrata qui, necessita di approfondimento con ulteriori prove.

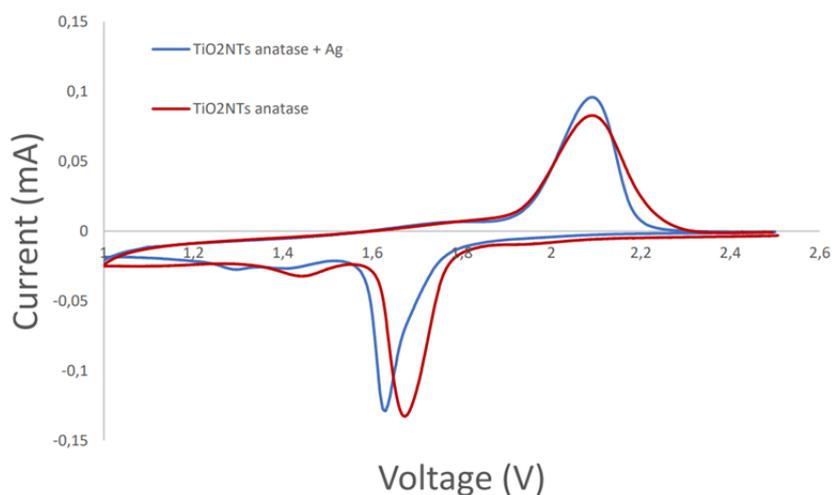


Figura 49. Voltammetrie cicliche a 0,05 mV/s effettuate su membrane di arrays di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  tal quali (curva rossa) e decorati con Ag (curva blu).

Per quanto riguarda le batterie Na-ione, la membrana tal quale non ha mostrato prestazioni significative. La decorazione con l'argento, invece, sembra avere qualche ruolo, anche se non migliora la situazione in maniera significativa. L'andamento del potenziale in funzione del tempo durante la ciclazione a C/10 e l'andamento della capacità specifica nel corso dei cicli ottenuti per batterie Na-ione con anodi di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  decorati con Ag sono riportati in figura 50a e 50b. Come si può osservare, il grafico potenziale vs tempo della curva galvanostatica mostra un andamento simile a quello già osservato per le batterie Li-ione nella curva di scarica, con un plateau a 1,7 V. Il plateau a 2,0 V nella curva di carica, invece, è ora molto meno definito. La capacità specifica, inizialmente promettente, decade immediatamente a circa 30 mAh/g.

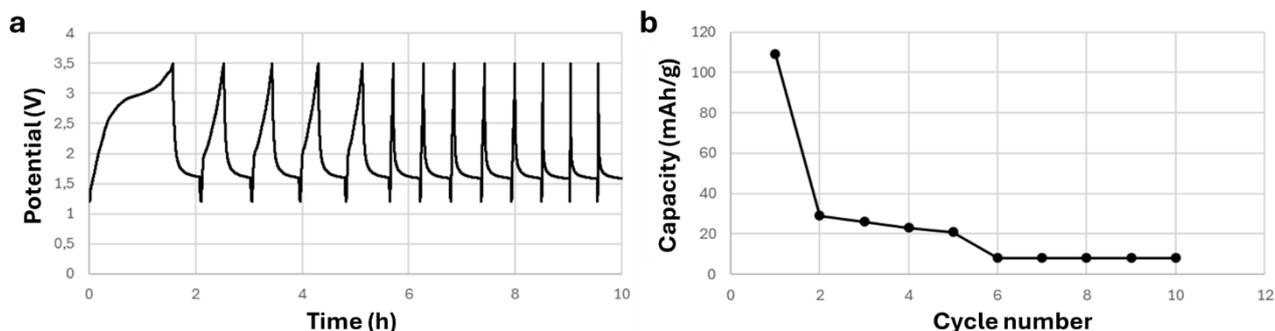


Figura 50. (a) Curva potenziale vs tempo ottenuta nel corso dei cicli di carica/scarica a C/10 per una membrana di array di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  decorati con Ag in batteria Na-ione. (b) Andamento della capacità specifica durante la ciclazione.

## Conclusioni e Prospettive

Gli arrays di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  sono già stati descritti in letteratura come materiali adatti alla fabbricazione di anodi per batterie Li-ione. Poiché vengono normalmente utilizzati ancora adesi al supporto di Ti metallico su cui vengono sintetizzati, le loro proprietà elettrochimiche vengono di solito espresse in termini di capacità superficiale e non di capacità specifica ( $\text{mAh/cm}^2$  vs  $\text{mAh/g}$ ). La sintesi di membrane auto portanti di arrays di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  ha permesso di determinarne direttamente la massa. Di conseguenza, nel momento in cui le membrane sono state testate come anodi in batterie Li-ione, ne è stata determinata la capacità specifica. A fronte di una capacità teorica specifica per il  $\text{TiO}_2$  massivo di  $185 \text{ mAh/g}$ , il sistema ha mostrato una capacità intorno ai  $100 \text{ mAh/g}$  dopo 10 cicli. Le proprietà elettrochimiche sono aumentate nel caso di arrays decorati con nanostrutture di Ag: in questo caso, infatti, la capacità specifica del materiale anodico è risultata di quasi  $150 \text{ mAh/g}$ . Le nanostrutture di Ag sono state ottenute tramite fotoriduzione *in situ* a partire da un precursore salino a basso costo in soluzione acquosa: il processo sviluppato, quindi, è altamente sostenibile. L'aumentata capacità specifica degli arrays decorati con Ag è stata spiegata tenendo conto del fatto che  $\text{TiO}_2$  e Ag contribuiscono entrambi al funzionamento della batteria: il  $\text{TiO}_2$  è in grado di intercalare gli ioni  $\text{Li}^+$ , mentre l'argento depositato in superficie protegge in qualche modo la struttura dell'ossido, oltre al fatto che può formare delle leghe con il litio. A fronte di questi risultati incoraggianti nel caso di batterie Li-ione, i microanodi non si sono rivelati ugualmente promettenti nel caso delle batterie Na-ione. In questo caso, infatti, le membrane tal quali non hanno mostrato alcuna attività significativa, e la presenza dell'argento sembra migliorare la situazione solo nel primo ciclo. I risultati riportati vanno in ogni caso intesi come preliminari: sono già programmati esperimenti volti ad approfondire le evidenze fin qui ottenute, in modo da individuare le possibili cause del comportamento osservato. Le indagini verranno quindi allargate alla decorazione di questi sistemi con altre nanostrutture metalliche, che possano contribuire a modulare le proprietà del materiale. Grazie alla strumentazione acquisita con il finanziamento PNRR CN4 Spoke 13, inoltre, si passerà dalle celle a T alle celle di tipo *coin*, il cui assemblaggio meccanizzato garantirà minore variabilità strettamente dovuta agli aspetti prettamente manuali.

## Capitolo 2 - Attività Didattica

### Didattica frontale

Durante tutto il triennio, ho continuato a tenere il corso di *Chemistry for Nanotechnology* (9 CFU, 90 ore) per il corso di laurea magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*, dedicato agli studenti internazionali. Come già accaduto negli anni precedenti, la maggior parte degli studenti – molti dei quali, nel corso del primo semestre, ancora in attesa del visto – ha dovuto seguire le lezioni da remoto, per cui il corso si è svolto in modalità ibrida. Le lezioni sono state tenute, quindi, contemporaneamente in presenza e utilizzando la piattaforma *Zoom*, mentre il materiale di studio (slides, esercizi, articoli scientifici) è stato messo a disposizione degli studenti su *e-learning*.

A partire dall'anno accademico 2024/2025, ho iniziato a tenere una UDI da 3 CFU (30 ore) per il corso di *Tecniche Chimiche e Processi Industriali per la Produzione di Micro e Nano Materiali*, sempre per il Corso di Laurea Magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*.

A partire dall'anno accademico 2023/2024, inoltre, ho tenuto 10 ore di precorso (facoltativo, ma fortemente consigliato) di *Fundamentals of Chemistry* per le matricole italiane ed internazionali del Corso di laurea magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*.

### Partecipazione a Collegio Docenti, Commissioni di Laurea, Commissioni d'Esame

1. Membro del Collegio di Dottorato di Ricerca in *Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle Nanotecnologie*;
2. Membro della commissione esaminatrice per l'ammissione alla scuola di Dottorato di Ricerca in *Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle Nanotecnologie*, XXXIX ciclo
3. Membro delle commissioni d'esame dei Corsi di *Chimica* per i Corsi di Laurea della Facoltà di *Ingegneria Civile e Industriale*;
4. Membro delle commissioni d'esame del Corso di *Chimica per le Nanotecnologie* e *Chimica Superiore per le Nanotecnologie* per il Corso di Laurea Magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*;
5. Membro di Commissioni di Laurea Magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*.

### Attività di Supervisione

1. Tutor di RTD-B e RTT di nuova nomina nell'ambito del Progetto QuID per i docenti *Sapienza*
2. Supervisore di 1 studente di Dottorato di Ricerca in *Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle Nanotecnologie* (XL ciclo, in corso)
3. Co-supervisore di 1 studente di Dottorato di Ricerca in *Modelli Matematici per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e Nanoscienze* (XXXVI ciclo, Tesi discussa nel 2024 con lode)
4. Relatrice di 5 tesi di Laurea Magistrale (di cui 4 percorso internazionale) in *Ingegneria delle Nanotecnologie*
5. Controrelatrice di 5 tesi di Laurea Magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*

### Corso di formazione QuID (Qualità e Innovazione nella Didattica): discente

1. *Tutorial: Pratiche didattiche per l'apprendimento attivo*, 03/06/2024;
2. *Tutorial: Come scegliere e progettare una prova d'esame*, 14/06/2024;
3. *Programma Sapienza per la valorizzazione della professione docente*, V edizione, seconda annualità, sviluppo della tematica: *L'orientamento all'interdisciplinarietà per lo sviluppo delle competenze*;
4. *Programma Sapienza per la valorizzazione della professione docente*, V edizione: II annualità, giornata conclusiva, 20/06/2024.

## **Capitolo 3 - Terza missione, disseminazione scientifica, attività progettuale, impegni istituzionali**

Nel corso del triennio sono stata autrice di 14 articoli su riviste scientifiche internazionali *peer reviewed* indicizzate su *Scopus*, di cui 2 come ultimo autore e *corresponding author*. Uno di questi articoli è stato scelto per la *Cover Feature* della rivista. Sono stata, inoltre, autrice di un *conference paper* e di capitolo di un libro, entrambi indicizzati su *Scopus*.

Ho partecipato a 8 congressi (4 di rilevanza internazionale e 4 di rilevanza nazionale), presentando come autore di riferimento un totale di 4 comunicazioni orali, di cui 1 su invito, e 2 presentazioni poster. Sono stata co-autrice di 7 contributi (comunicazioni orali e/o poster) presentati da collaboratori a congressi di rilevanza nazionale e internazionale.

Ho ottenuto il rilascio di un brevetto nazionale, di cui risulso inventore e proprietaria al 10%.

Ho ottenuto finanziamenti tramite progetti a bando competitivo di rilevanza nazionale come PI (PRIN 2022), co-PI (CN4 Spoke 13), partecipante (PE2 Spoke 9, Rome Technopole, Progetto Flagship 1), e banditi da Sapienza come partecipante (Progetto grande di Ateneo 2022). Sono stata, inoltre, PI di due linee di attività nell'ambito di progetti nazionali con ENEA (PTR 2022-2024, PTR 2025-2027).

Infine, ho assunto alcuni incarichi istituzionali all'interno del CAD di Ingegneria delle Nanotecnologie, del Collegio di Dottorato in *Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle Nanotecnologie*, del Dipartimento SBAI e della Facoltà ICI.

Segue un elenco dettagliato di tutto quanto sopra menzionato, e relativo al solo triennio, mentre per un elenco complessivo si rimanda al CV.

### **Articoli su riviste internazionali *peer reviewed* indicizzate su Scopus relative al triennio 2022-2025**

1. P. Atanasio, R.Y.S. Zampiva, A. Fornari, C. Mancini, A. Aurora, A.G. Marrani, M. Rossi, M. Pasquali, F.A. Scaramuzzo\*, Green synthesis of carbon aerogels derived from rice husk for advanced supercapacitors, *J. Energy Storage* **2025**, *116*, 115901 (I.F. 8.9)
2. S. Cerra, D. Cirri, C. Gabbiani, A. Pratesi, S. Grigorian, R. Matassa, J.G. Lozano, A.M. Beltrán, A. Capocéfalo, C. Fasolato, F.A. Scaramuzzo, M. Marsotto, C. Battocchio, T.A. Salamone, B. Pennacchi, M. Mercurio, I. Fratoddi, Hydrophobic gold nanoparticles coupled with fluorescent dyes: A smart tool for optoelectronic applications, *Inorganica Chimica Acta* **2025**, *579*, 122553 (I.F. 2.7)
3. P. Atanasio, R.Y.S. Zampiva, L. Buccini, C. Di Conzo, A. Proietti, F. Mura, A. Aurora, A.G. Marrani, D. Passeri, M. Rossi, M. Pasquali, F.A. Scaramuzzo\*, Graphene Quantum Dots from Agricultural Wastes: Green Synthesis and Advanced Applications for Energy Storage, *Molecules* **2024**, *29*, 5666 (I.F. 4.2)
4. E. Badetti, V. Lloveras, M. Raulin, F.A. Scaramuzzo, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, G. Licini, C. Zonta, Synthesis and EPR Studies of Zinc and Copper Tris (2-pyridylmethyl) amines (TPMA) Metal Complexes Containing TEMPO Functionalities, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*, e202400384 (I.F. 2.5)
5. C. Michenzi, F.A. Scaramuzzo, C. Salvitti, F. Pepi, A. Troiani, I. Chiarotto, Activated Carbon Dots as Catalysts in Knoevenagel Condensation: An Advance in the Synthetic Field, *Photochem.* **2024**, *4*, 361-376 (Citescore 3.6)

6. A. Dell’Era, C. Lupi, E. Ciro, [F.A. Scaramuzzo](#), M. Pasquali, Divalent metal ion depletion from wastewater by RVC cathodes: a critical review, *Materials* **2024**, 17(2), 464 (I.F. 3.1)
7. C. Paoletti, A. Aurora, [F.A. Scaramuzzo](#), M. Pasquali, P.P. Prosini, Process Scale-up for Production of water-based lithium-ion pouch cell, *Chemical Engineering Transactions* **2023**, 105, 433 (I.S. 0.97)
8. S. Cerra, V. Dini, T.A. Salamone, F. Hajareh Haghighi, M. Mercurio, A. Cartoni, A. Del Giudice, M. Marsotto, I. Venditti, C. Battocchio, [F.A. Scaramuzzo](#), R. Matassa, S. Nottola, R. Faccini, R. Mirabelli, I. Fratoddi, Acrylates-based hydrophilic co-polymeric nanobeads as nanocarriers for imaging agents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2023**, 674, 131829 (I.F. 4.9)
9. I. Ferrari, A. Motta, R. Zanoni, [F.A. Scaramuzzo](#), F. Amato, E.A. Dalchiele, A.G. Marrani, Understanding the nature of graphene oxide functional groups by modulation of the electrochemical reduction: a combined experimental and theoretical approach, *Carbon* **2023**, 203, 29 – 38 (I.F. 11.307)
- 10.F. Amato, A. Motta, L. Giaccari, R. Di Pasquale, [F.A. Scaramuzzo](#), R. Zanoni, A.G. Marrani, One-pot carboxyl enrichment fosters waterdispersibility of reduced graphene oxide: a combined experimental and theoretical assessment, *Nanoscale Advances* **2023**, 5, 893 – 906 (I.F. 5.598)
- 11.F. Polli, G. Cianfoni, R. Elnahas, L. Mangiardi, [F.A. Scaramuzzo](#), S. Cammarone, D. Quaglio, A. Calcaterra, M. Pierini, F. Mazzei, R. Zanoni, B. Botta, F. Ghirga, Resorc[4]arene modifiers for supramolecular site-directed immobilization of antibodies on multi-walled carbon nanotubes, *ChemBioChem* **2023**, e202300030 (I.F. 3.164)
- 12.F. Cognigni, M. Pasquali, P.P. Prosini, C. Paoletti, A. Aurora, [F.A. Scaramuzzo](#), M. Rossi, X-Ray Microscopy: A Non-Destructive Multi-Scale Imaging to Study the Inner Workings of Batteries, *ChemElectroChem* **2023**, e202201081 (I.F. 4.782)
- 13.S. Lorenzoni, S. Cerra, E. Angulo-Elizari, T. Salamone, C. Battocchio, M. Marsotto, [F.A. Scaramuzzo](#), C. Sanmartín, D. Plano, I. Fratoddi, Organoselenium compounds as functionalizing agents for gold nanoparticles in cancer therapy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2022**, 219, 112828 (I.F. 5.999)
- 14.S. Grigorian, L. Fontana, S. Cerra, U. Pietsch, [F.A. Scaramuzzo](#), I. Fratoddi, Superior transport behavior of gold nanoparticles/P3HT blends by tuning optical and structural properties, *Synthetic Metals* **2022**, 283, 116973 (I.F. 3.266)

#### **Cover feature su riviste internazionali peer reviewed indicizzate su Scopus**

1. F. Cognigni, M. Pasquali, P.P. Prosini, C. Paoletti, A. Aurora, [F.A. Scaramuzzo](#), M. Rossi, X-Ray Microscopy: A Non-Destructive Multi-Scale Imaging to Study the Inner Workings of Batteries, *ChemElectroChem* **2023**, e202300100 (I.F. 4.782)

#### **Conference paper indicizzato su Scopus**

1. F. Cardone, E. Berrone, C. Corona, S. Sirigu, C. Pacelli, M. Sbriccoli, A. Favole, F. Porreca, C. Salciccia, M. Severino, C. Tassarolo, S. Camerini, M. Casella, M. Crescenzi, A. Greco, A. Crisafi, R. Sapone, C. Capararo, P. Cergna, M. Crisconio, S. Pezzilli, S. Sennato, [F. Scaramuzzo](#), B. Maras, A. Manca, G. Meli, M. Pocchiari, C. Casalone, An investigation on the differences between beta amyloid aggregates formed on board the international space station and on earth, *Proceedings of the International Astronautical Congress, IAC*, **2024**, 344 – 348, doi:10.52202/078356-0045

#### **Capitolo di libro indicizzato su Scopus**

1. F. Marinello, [F.A. Scaramuzzo](#), S. Dinarelli, D. Passeri, M. Rossi, Nanoscale characterization methods in plant disease management, capitolo del libro *Nanotechnology-Based Sustainable Alternatives for the*

#### **Relatrice su invito (comunicazioni orali) in convegni nazionali e internazionali**

1. F.A. Scaramuzzo, *Electrochemical AFM: probing chemical reactions at the nanoscale*, sessione *Scanning probe microscopy: a versatile tool to analyze different sample properties at nanoscale*, Nanoinnovation 2023, 18-22/09/2023

#### **Relatrice (comunicazioni orali) in convegni nazionali e internazionali**

1. F.A. Scaramuzzo, P. Atanasio, R. Zampiva, M. Pasquali, *Electrode materials from alternative sources for supercapacitors*, Nanoinnovation 2024, Roma, 09-13/09/2024
2. F.A. Scaramuzzo, P. Atanasio, E. Gualtieri, M. Pasquali, *Rice Husk recycling for electrode materials: a waste-to-energy story*, 3rd Italian Workshop on Energy Storage IWES 2024, Roma, 07-09/02/2024
3. F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, *Self-standing Membranes of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Decoration and Use in Li-Ion Batteries*, XIII Congresso Nazionale AICInG - II Congresso Nazionale della Divisione di Chimica per le Tecnologie della Società Chimica Italiana, Milano, 25-28/06/2023

#### **Comunicazioni poster in convegni nazionali e internazionali**

1. F.A. Scaramuzzo, P. Atanasio, R. Zampiva, M. Pasquali, *C-based materials for supercapacitors from agricultural wastes*, International Symposium on Beyond Li-Ion Batteries 2024 BeLi2024, Padova, 01-06/09/2024
2. F.A. Scaramuzzo, F. Maturo, M. Pasquali *TiO<sub>2</sub> nanotube arrays decorated with metallic nanoparticles: a versatile tool for a wide range of applications*, I Congresso Nazionale della Divisione di Chimica per le Tecnologie della Società Chimica Italiana, Napoli, 04-07/09/2022

#### **Co-autrice di comunicazioni orali e poster in convegni nazionali e internazionali**

1. P. Atanasio, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, M. Rossi, *Structural and electrochemical characterization of cellulose derived Carbon aerogels*, Giornate dell'Elettrochimica Italiana GEI 2023, Cefalù (PA), 17-21/09/2023
2. E. Gualtieri, C. Leibing, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, A. Balducci, *Rice husk derived anodes for Li-ion batteries and beyond*, FEMS Euromat 2023, 03-07/09/2023, Frankfurt am Main (Germany) e online
3. P. Atanasio, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, M. Rossi, *Facile synthesis of carbon aerogels for supercapacitors from RH agricultural wastes*, FEMS Euromat 2023, 03-07/09/2023, Frankfurt am Main (Germany) e online
4. E. Gualtieri, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, C. Leibing, *Rice husk as anode material for Li-ion batteries and beyond*, Second Italian Workshop on Energy Storage IWES 2023, Bressanone (BZ), 25-27/01/2023
5. M. Pasquali, F. Maturo, F.A. Scaramuzzo, *Self-standing membranes of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as anodes for Li-ion batteries*, Second Italian Workshop on Energy Storage IWES 2023, Bressanone (BZ), 25-27/01/2023
6. P. Atanasio, F.A. Scaramuzzo, N. Lisi, F. Mura, M. Rossi, M. Pasquali, *Innovative CNWS/Si Nanoparticles composites architectures as electrodes for Lithium-Ion Batteries*, Giornate dell'Elettrochimica Italiana GEI 2022, Orvieto (PG), 11-15/09/2022

7. P. Atanasio, E. Gualtieri, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, M. Rossi, *Rice husk derived carbon aerogels for supercapacitor applications*, Advanced Inorganic Materials: Green and Unconventional Synthesis: Approaches and Functional Assessment AIM 2022, Bari, 23-24/06/**2022**
8. E. Gualtieri, P. Atanasio, F.A. Scaramuzzo, M. Pasquali, *Silicon/carbon composite anodes from rice husk for lithium-ion batteries: optimizing Si/C ratio to enhance battery performances and durability*, Advanced Inorganic Materials: Green and Unconventional Synthesis: Approaches and Functional Assessment AIM 2022, Bari, 23-24/06/**2022**
9. I. Fratoddi, S. Cerra, T.A. Salamone, F.A. Scaramuzzo, S. Grigorian, *Fluorene-stabilized gold nanoparticles/polymer hybrid blends for advanced optoelectronics applications*, XLVIII Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Inorganica della Società Chimica Italiana, Pisa, 06-09/09/**2022**

#### **Partecipazioni a convegni nazionali e internazionali**

1. *NanoInnovation 2024*, Roma, 09-13/09/**2024**
2. *International Symposium on Beyond Li-Ion Batteries Be-Li 2024*, Padova 01-06/09/**2024**
3. *Third Italian Workshop on Energy Storage IWES 2024*, 07-09/02/**2024**
4. *NanoInnovation 2023*, Roma, 18-22/09/**2023**
5. *XIII Congresso Nazionale AICInG - Il Congresso Nazionale della Divisione di Chimica per le Tecnologie della Società Chimica Italiana*, Milano, 25-28/06/**2023**
6. *NanoInnovation 2022*, Roma, 19-23/09/**2022**
7. *Giornate dell'Elettrochimica Italiana, GEI 2022*, Orvieto, 11-15/09/**2022**
8. *1° Congresso Nazionale della Divisione di Chimica per le Tecnologie della Società Chimica Italiana*, Napoli, 4-7/09/**2022**

#### **Attività brevettuale**

1. P. Atanasio, F.A. Scaramuzzo, M. Rossi, M. Pasquali, A. Capasso, *Elettrodi ibridi carbonio/materiale attivo per accumulatori agli ioni di litio Carbon/active material electrodes for lithium ion batteries*, brevetto nazionale IT202100017024A1 sviluppato in collaborazione con NanoShare 4.0 e di cui risulterà inventore e proprietaria al 10%, rilasciato a luglio **2023**

#### **Attività progettuale**

1. PI del progetto di ricerca *Materiali elettrodici micro e nanostrutturati, anche da materiali di scarto, per batterie "beyond lithium"*, nell'ambito del *Piano Triennale di Realizzazione 2025-2027 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale*, Responsabile ENEA, **2025** (Finanziamento concesso al Co-beneficiario SBAI € 50.000)
2. PI nazionale e Responsabile di Unità del Progetto PRIN *CO<sub>2</sub> Advanced, environmental-friendly nano-technology based electrochemical REDuction (CARE)*, Numero protocollo: 2022KJ7A47, **2022** (Finanziamento totale concesso € 276.298, finanziamento concesso all'Unità Sapienza € 122.941)
3. PI del progetto di ricerca *Materiali anodici nanostrutturati e da fonti alternative per batterie Li-ione e supercapacitori*, Linea di attività 1.13 nell'ambito del *Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale*, Responsabile ENEA, CUP I53C22003080001, **2022** (Finanziamento concesso al Co-beneficiario SBAI € 50.000)
4. Co-PI del progetto di ricerca *Tecnologie abilitanti per la mobilità sostenibile: accumulo elettrochimico di energia e trazione elettrica*, Centro Nazionale 4, Spoke 13 – *Sapienza* Università di Roma, Numero protocollo: CN4621845C7D1585, **2022** (Finanziamento totale concesso € 1.024.436,00, finanziamento concesso all'Unità SBAI € 124.752,00)

5. Partecipante al progetto *Sapienza NanoOptical Microscopy SNOM*, Progetti Grandi Attrezzature - *Sapienza* Università di Roma, Numero protocollo: GA123188D3BCE6EE, **2023** (Finanziamento concesso € 420.000,00)
6. Partecipante al progetto di ricerca *Energy -Sustainable Advanced Materials: from theoretical design to experimental synthesis and characterization*, Partenariato Esteso 2, Spoke 9 – *Sapienza* Università di Roma, Numero protocollo: PE2721852BD831C7, **2022**
7. Partecipante al progetto di ricerca *Transizione energetica ed economia circolare: materiali, bioenergia, chimica verde, idrogeno verde e combustibili alternativi, comunità energetiche rinnovabili, sistemi energetici isolati e isole minori*, Rome Technopole, Progetto Flagship 1 – *Sapienza* Università di Roma, Numero protocollo: RT12218451D2C509, **2022** (Finanziamento concesso € 989.000,00)
8. Partecipante al progetto di ricerca *Electrochemical synthesis, Characterization, Theoretical calculations and Applications of Carbon Dots from bio-based chemicals (ECTA-CD)*, Progetti grandi di Ateneo – *Sapienza* Università di Roma, Numero protocollo: RG1221815C353275, **2022** (Finanziamento concesso € 68.890,08)

#### **Impegni istituzionali**

1. Membro della *Commissione per la gestione della comunicazione e per l'orientamento* (CCOM) del corso di laurea magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*;
2. Membro della *Commissione per i percorsi formativi degli studenti e per la valutazione dei requisiti di accesso* (CFOR) del corso di laurea magistrale in *Ingegneria delle Nanotecnologie*;
3. Membro del *Comitato CIVIS Sapienza*;
4. Membro della *Commissione Qualità* del Collegio di Dottorato di Ricerca in *Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle Nanotecnologie*;
5. Membro eletto rappresentante dei Ricercatori della Giunta di Dipartimento SBAI a decorrere dal 1° novembre 2022 per gli anni accademici 2022/2025;
6. Membro rappresentante dei Ricercatori della Giunta di Facoltà ICI per gli anni accademici 2022/2025.