



Ricerca di Sistema elettrico

# Materiali nanostrutturati a base di diossido di titanio per batterie sodio-ione

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



POLITECNICO  
DI TORINO

## MATERIALI NANOSTRUTTURATI A BASE DI DIOSSIDO DI TITANIO PER BATTERIE SODIO-IONE

C. Gerbaldi, F. Bella, F. Colò, G. Piana, G. Meligrana  
(Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia)

Settembre 2017

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

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

Responsabile scientifico ENEA: Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof. Claudio Gerbaldi

Si ringrazia il Sig. Mauro Raimondo, del Politecnico di Torino per l'analisi dei materiali tramite microscopia FESEM/EDX. Si ringrazia il Prof. D. A. Drabold per aver fornito le coordinate di riferimento del sistema  $\text{TiO}_2$  amorfo. Le risorse di calcolo e il relativo supporto tecnico utilizzato per questo lavoro sono stati forniti dall'infrastruttura di calcolo ad alte prestazioni CRESCO/ENEAGRID e dal suo personale. L'infrastruttura di calcolo ad alte prestazioni CRESCO/ENEAGRID è finanziata dall'ENEA e dai programmi di ricerca italiani ed europei, per informazioni vedasi: <http://www.cresco.enea.it/english>.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PREPARAZIONE DI NANOTUBI DI $TiO_2$ ALLINEATI VERTICALMENTE.....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DI NANOTUBI DI $TiO_2$ ALLINEATI VERTICALMENTE .....	7
2.3 FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI DISPOSITIVI .....	9
2.4 CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE E COMPUTAZIONALE DEI CAMPIONI POST-MORTEM.....	13
3 CONCLUSIONI .....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	18
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	20

## Sommario

Nel corso di questo lavoro è stata sviluppata e ottimizzata una procedura molto semplice per la preparazione di tappeti di nanotubi di diossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) per l'applicazione in batterie agli ioni di sodio (NIB).

Grazie alla sua sicurezza intrinseca, al basso costo e alla stabilità strutturale, le nanostrutture di  $\text{TiO}_2$  rappresentano una scelta ponderata come materiale anodico nelle NIB. Negli ultimi anni sono state proposte varie ipotesi sul reale meccanismo di inserimento reversibile degli ioni sodio nella struttura del  $\text{TiO}_2$  e le pubblicazioni in letteratura sono spesso controverse a questo riguardo. È interessante notare che, quando questi elettrodi vengono utilizzati senza l'aggiunta di additivi leganti o migliorativi della conducibilità elettrica, si nota una risposta elettrochimica intrinsecamente diversa e peculiare tra i tappeti di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  amorfi e cristallini in fase anatasio, entrambi ottenuti mediante semplice ossidazione anodica. In particolare, dopo l'attivazione elettrochimica iniziale, l'anatasio mostra un'eccellente capacità ad elevati regimi di corrente e ciclazioni di carica/scarica a lungo termine molto stabili uniti a valori di capacità specifiche piuttosto elevati; tale risultato è decisamente migliore rispetto alla controparte amorfa.

Per approfondire la conoscenza della tematica in oggetto, l'attività sperimentale descritta in questo documento prevede un'accurata caratterizzazione dei materiali mediante microscopia elettronica a scansione e diffrazione di raggi X ex-situ; inoltre, il meccanismo di inserimento degli ioni di sodio nelle fasi amorfe e cristalline di  $\text{TiO}_2$  è sistematicamente modellato da calcoli di DFT (teoria del funzionale della densità), che può contribuire in modo significativo ad ottenere una selezione più sistematica di adeguate configurazioni di materiali attivi per sistemi di accumulo di energia altamente efficienti a base di sodio.

I risultati riportati in questo documento dimostrano le promettenti prospettive di questa nuova classe di elettrodi nanostrutturati, e ne sottolineano il carattere promettente per dispositivi NIB di prossima generazione concepiti per l'accumulo di energia su larga scala, come quelli collegate ai campi fotovoltaici e/o eolici.

## 1 Introduzione

La società contemporanea è fortemente dipendente dall'approvvigionamento e disponibilità di energia elettrica, la cui domanda sempre crescente sta diventando sempre più legata alla diffusione di dispositivi portatili su scala globale, a cui si stanno altresì aggiungendo i veicoli a trazione elettrica. Parallelamente, è fortemente aumentata l'attenzione verso le questioni ambientali e molte nazioni stanno riformulando propriamente le loro linee guida a riguardo in vista della progressiva rinuncia all'uso di combustibili fossili per i trasporti e per la produzione di energia. Questa situazione ha costretto la comunità scientifica a lavorare intensamente allo sviluppo di nuove tecnologie utili per poter sfruttare al meglio le risorse rinnovabili (soprattutto sole e venti), e questo ha portato in anni recenti a risultati molto promettenti. Chiaramente, il principale inconveniente di queste tecnologie basate sulle risorse rinnovabili risiede nella loro natura intermittente, e pertanto esse devono essere accoppiate ad un adeguato sistema di accumulo per garantire una fornitura regolare e continua, di importanza fondamentale per l'utente finale. È chiaro che un tale sistema di accumulo non può essere costoso, né tantomeno basato su materiali preziosi, costosi e/o tossici, che sono tuttavia presenti nella tecnologia di stoccaggio allo stato dell'arte, ovvero la batteria agli ioni di litio (LIB).

Nonostante al giorno d'oggi le LIB siano il sistema di accumulo dell'energia dominante nel mercato dei dispositivi elettronici portatili e, recentemente, anche dei sistemi di autotrasporto elettrico/ibrido-elettrico, va sottolineato che la domanda di litio è aumentata rapidamente in anni recenti, tanto da rappresentare il 27% della domanda totale; il suo costo è di circa  $6.000 \text{ \$ t}^{-1}$ , ovvero tre volte superiore rispetto all'inizio di questo secolo. L'aumento dei costi è fondamentalmente dovuto ad un approvvigionamento problematico e costoso, che purtroppo limita ad una bassa offerta anche a fronte di una notevole domanda; ad esempio, va ricordato che le salamoie di litio sono vincolate geograficamente nel cosiddetto "triangolo del litio" in Sud America (Bolivia, Cile ed Argentina su tutti), che sono altresì paesi politicamente instabili.

Nel suddetto scenario, risulta chiara la necessità di sviluppare delle chimiche alternative per sistemi di stoccaggio dell'energia che siano basati su materie prime abbondanti ed economiche, da integrare poi in una strategia di sfruttamento sostenibile dell'energia da fonti rinnovabili. Tra le alternative al litio più adatte ed attualmente in fase di intenso studio c'è la tecnologia basata sugli ioni di sodio. Questo è il metallo chimicamente più simile al litio, nonché il sesto elemento più abbondante sulla crosta terrestre: le sue risorse sono praticamente infinite se si considera l'acqua del mare, ed il processo di produzione è altamente più economico rispetto a quanto avviene per il litio. Questo giustifica il perché le batterie agli ioni di sodio (NIB) siano rapidamente diventate una delle principali tematiche di ricerca nel campo dell'accumulo di energia da rinnovabili nel corso degli ultimi anni [1-5]: a titolo di esempio, il database Scopus conta un aumento delle pubblicazioni annue su questi dispositivi di accumulo dell'energia davvero notevole, da 150 nel 2010 a 1100 nel 2016.

In questo contesto, va tuttavia specificato che le NIB sono ben lungi dall'essere una tecnologia matura, in particolare per quanto riguarda il componente anodico, in cui non è possibile utilizzare i materiali grafici di punta per le LIB in quanto non possono intercalare in modo reversibile gli ioni di sodio (per via della loro maggiore dimensione). Inoltre, carboni duri o leghe hanno capacità specifiche relativamente basse per realizzare dispositivi NIB ad alte prestazioni [6,7]. Le sfide in questo campo includono la ricerca di materiali attivi avanzati e la loro ottimizzazione per fabbricare elettrodi performanti [8]. A questo proposito, le nanostrutture di  $\text{TiO}_2$  sono emerse di recente come promettenti candidati a causa della loro geometria contenente ottaedri  $\text{TiO}_6$  i quali condividono gli spigoli; questa struttura porta all'ottenimento di tunnel preferenziali per uno stoccaggio rapido, reversibile ed efficiente degli ioni di sodio [9-17].

In virtù delle sue intrinseche proprietà di stabilità, affidabilità, eco-compatibilità, basso costo e facilità di lavorazione, il  $\text{TiO}_2$  emerge come materiale attivo ideale per le fonti energetiche di prossima generazione, in particolare in varie forme nanostrutturate. Tra una vasta gamma di applicazioni (ad esempio, celle solari sensibilizzate con coloranti, batterie agli ioni di litio, supercondensatori, ecc.), esso è utilizzato nelle sue polifasi amorfe e cristalline più comuni, tra cui anatasio, rutilo, brookite. Il  $\text{TiO}_2$  è altresì oggetto di

un'intensa attività di ricerca come candidato anodico per lo stoccaggio avanzato di energia elettrochimica basato sulla tecnologia degli ioni di sodio.

Una serie di recenti studi di letteratura ha sollevato un dibattito piuttosto vigoroso sul meccanismo di inserzione di ioni sodio nel  $\text{TiO}_2$ , comprese le relative modifiche all'interno della sua struttura [18,19]. Questo contesto ha stimolato il nostro interesse a far luce sul reale modo in cui i processi di inserzione/deinserzione avvengono, confrontando le caratteristiche strutturali/morfologiche ed elettrochimiche di strutture ordinate di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  (NTs) nelle loro forme amorfe e cristalline (in forma anatasio). Il nostro gruppo di ricerca si è concentrato sui nanotubi per via del loro tappeto aperto che garantisce una mobilità favorevole delle specie cariche, una maggiore robustezza meccanica alle variazioni di volume e una maggiore area superficiale, utile a consentire una bagnatura ottimale dei siti attivi da parte dell'elettrolita, quindi un comportamento elettrochimico reversibile superiore in termini di capacità specifica e stabilità a lungo termine [20,21]. Inoltre, i nanotubi di  $\text{TiO}_2$  allineati verticalmente, ottenuti per ossidazione anodica di un foglio di Ti, possiedono una caratteristica unica: sono rapidamente cresciuti nella fase amorfa e possono essere facilmente convertiti in anatasio dopo trattamento termico. Pertanto, è possibile studiare in modo specifico l'effetto della cristallizzazione sulla stessa nanostruttura, evitando gli artefatti tipici del confronto di campioni con diverse fasi cristalline preparate con approcci di sintesi diversi (diverse aree superficiali, quantità di materiale, dimensione dei pori, ecc.). Nei nostri esperimenti, i tappeti di nanotubi (autoportanti ed ottenuti senza l'aggiunta di leganti) sono stati cresciuti elettrochimicamente su un substrato di titanio applicando un potenziale di 60 V; si tratta di un metodo ben noto, semplice e rapido per produrre nanotubi amorfi di alta qualità con geometria controllata. I campioni cresciuti sono stati successivamente trattati termicamente in aria a  $450^\circ\text{C}$  per ottenere la fase anatasio. È interessante notare che in questo lavoro sperimentale è stata ottenuta una risposta elettrochimica diversa e peculiare tra nanotubi amorfi e cristallini in termini di capacità specifica complessiva e stabilità a lungo termine; questo comportamento è altresì piuttosto diverso rispetto alla maggior parte degli altri risultati mostrati nelle letterature recenti su questi materiali per NIB. Per approfondire la conoscenza di questo sistema, il meccanismo di inserzione degli ioni sodio nelle fasi di  $\text{TiO}_2$  è stato modellato sistematicamente mediante calcoli relativi alla teoria funzionale della densità (DFT). In questo documento vengono presentati i risultati dello studio, che a nostro avviso potrebbe contribuire in modo significativo a spingere la comunità scientifica verso una selezione più sistematica di materiali attivi adeguati per tecnologie di stoccaggio altamente efficienti a base di ioni di sodio.

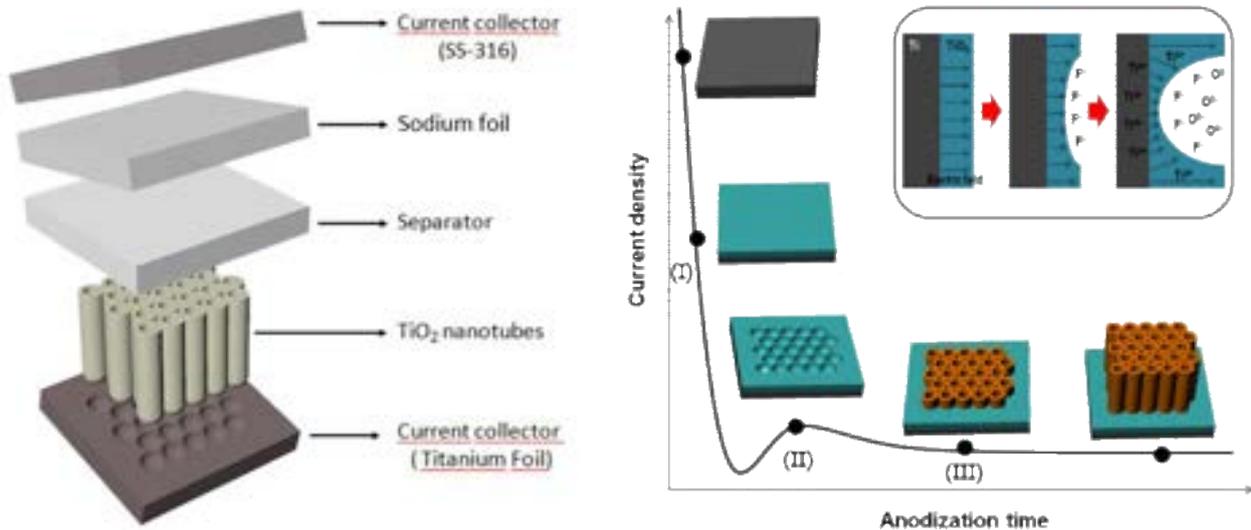
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione di nanotubi di $\text{TiO}_2$ allineati verticalmente

Lo strato di  $\text{TiO}_2$  nanotubulare è stato ottenuto mediante ossidazione anodica di una lamina titanio (spessore 70  $\mu\text{m}$ , purezza 99,6%, Goodfellow Inc.) in un elettrolita ottimizzato costituito da 0.5% in peso di fluoruro di ammonio (98%, Sigma Aldrich) e 2.5% in peso di acqua deionizzata in glicole etilenico (98%, Sigma Aldrich). I fogli di titanio sono stati puliti mediante ultrasuoni in acetone, sciacquati in etanolo e immersi per un minuto in una soluzione acquosa al 3% in peso di acido fluoridrico (40%, Sigma Aldrich). Il retro dei fogli di titanio è stato protetto da un nastro in poliimmide per evitare la crescita dei nanotubi su quel lato e per stabilire un'adeguata connessione elettrica con i fili di rame utilizzati per il processo. La crescita elettrochimica è stata condotta in una cella a due elettrodi fabbricata *ad hoc* applicando per 10 min un potenziale di anodizzazione di 60 V tra l'anodo (foglio di titanio) e il catodo (foglio di platino, spessore 250  $\mu\text{m}$ , purezza 99.99%, Goodfellow Inc.) utilizzando un alimentatore CC (GW Instek SPD-3606). Dopo l'anodizzazione, i campioni cresciuti sono stati abbondantemente risciacquati in acqua deionizzata per rimuovere la soluzione elettrolitica intrappolata nei nanotubi durante la crescita ed essiccati sotto flusso di azoto. Per indurre la cristallizzazione desiderata in fase di anatasio, metà dei campioni sono stati ricotti a  $450^\circ\text{C}$  per un'ora in atmosfera di laboratorio con una velocità di riscaldamento di  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Lo **Schema 1** mostra i tre stadi relativi al processo di ossidazione anodica:

- Stadio (I): formazione di uno strato di ossido compatto sulla superficie metallica;
- Stadio (II): si formano incrinature sulla superficie, dovute alla dissoluzione dello strato di ossido per via dell'applicazione del potenziale. So ottiene così la diffusione dell'elettrolita nelle fessure;
- Stadio (III): la corrente raggiunge uno stato stabile, il che porta ad un equilibrio tra formazione e dissoluzione dei pori.



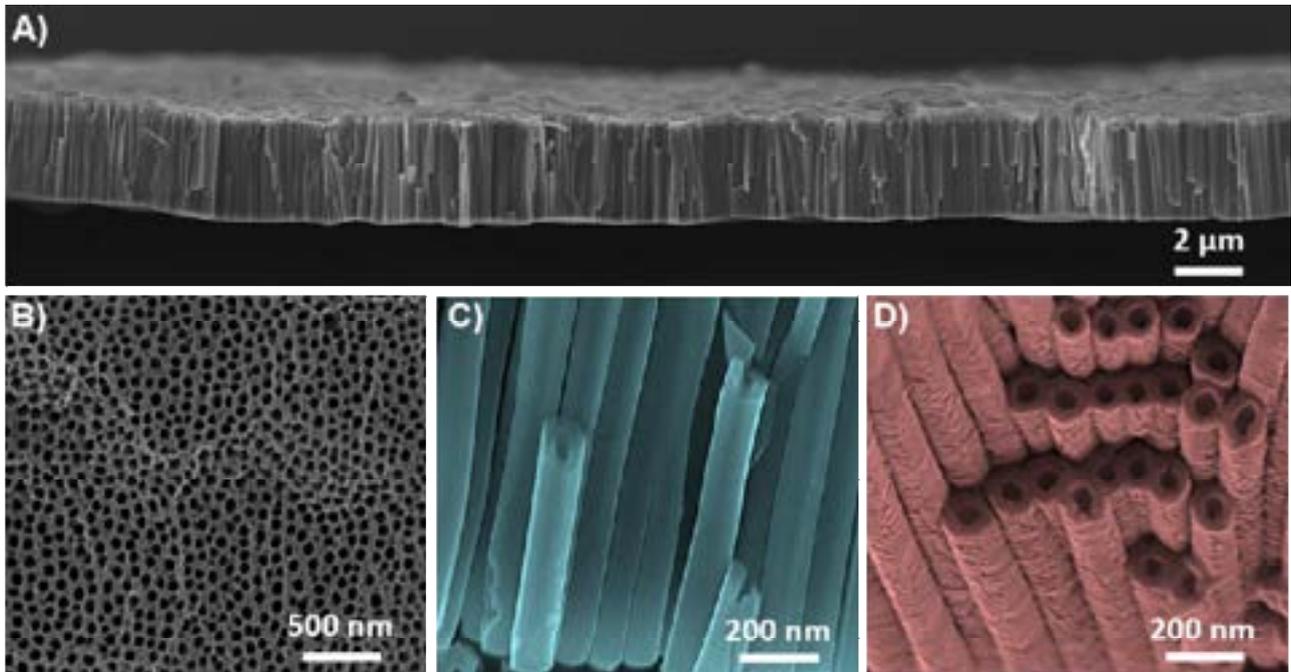
**Schema 1.** Processo di crescita dei nanotubi di  $TiO_2$  per ossidazione anodica.

## 2.2 Caratterizzazione di nanotubi di $TiO_2$ allineati verticalmente

La morfologia dei nanotubi cresciuti per ossidazione anodica è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM); lo strumento è altresì dotato di uno spettrometro a dispersione di energia a raggi X (EDX) per analisi composizionali, mentre l'analisi di diffrazione a raggi X (XRD, Panalytical X'Pert MRD Pro, con sorgente di raggi X Cu K-alpha e monocromatore secondario in grafite curva) è stata utilizzata per valutare le caratteristiche strutturali del materiale sia prima che dopo la ciclazione galvanostatica. Per l'analisi XRD *ex-situ*, al fine di evitare la rapida ossidazione degli elettrodi ciclati a causa della reattività del sodio nell'atmosfera, i campioni sono stati accuratamente protetti in buste di Mylar, sigillate e immagazzinate in atmosfera inerte (glove-box MBraun Labstar, contenuto di  $O_2$  e  $H_2O$  <0,1 ppm, riempita con argon 6.0 purissimo).

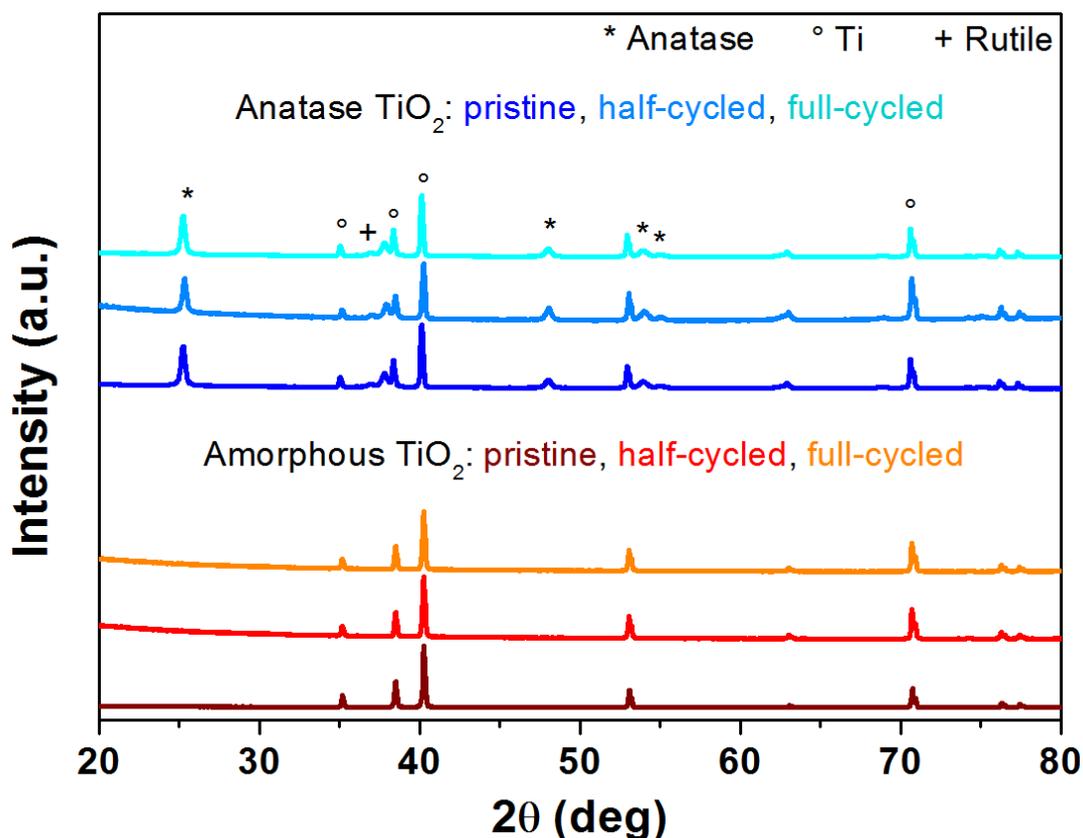
L'analisi morfologica del tappeto di nanotubi di  $TiO_2$  è stata realizzata mediante microscopia FESEM, dopo il distacco dal substrato di titanio sottostante e la corretta selezione dell'ampiezza di ingrandimento e di esame ottimale per ciascuno dei campioni. Micrografie rappresentative (vedi **Figura 1**) rivelano un tappeto di nanotubi perfettamente impilati, altamente ordinati e cresciuti uniformemente a partire dal substrato di titanio. Sono ben allineati verso la direzione verticale, con estremità aperte regolari e lunghezza media di 4  $\mu m$ . Considerando la loro dimensione (diametro di 80 nm), ne deriva un rapporto dimensionale (*aspect ratio*) relativamente alto [22]. La **Figura 1A** mostra l'uniformità del tappeto di nanotubi di  $TiO_2$ , evidenziando anche la sua buona stabilità meccanica se si considera che il campione è stato staccato manualmente dal substrato per l'analisi FESEM. La distribuzione uniforme dei pori è mostrata nella **Figura 1B**, mentre l'area ingrandita nella **Figura 1C** mostra pareti veramente lisce nei nanotubi cresciuti per ossidazione anodica. Nessun deposito sulla superficie dei tubi è stato osservato. Quando il campione è stato trattato termicamente a 450 °C, si è osservato un modesto aumento della rugosità della parete (**Figura 1D**), legato alla formazione di cristalli di  $TiO_2$  e all'evacuazione indotta dal calore di contaminanti

organici provenienti dal processo di ossidazione anodica. È interessante notare che le pareti del tubo diventano più sottili mentre ci si sposta dal basso verso l'alto della matrice elettrodica. Ciò si traduce in un maggiore spazio libero per l'elettrolita, che verrebbe probabilmente a bagnare una porzione maggiore di materiale attivo, promuovendo così lo scambio efficace di ioni di sodio sulla superficie dei nanotubi e, a sua volta, migliorando la densità energetica complessiva.



**Figura 1.** Micrografie FESEM che mostrano: A-B) immagine in sezione e dall'alto dei nanotubi di  $\text{TiO}_2$  dopo la crescita per ossidazione anodica; C) zoom dell'immagine in sezione del campione; D) zoom dell'immagine in sezione del campione dopo trattamento a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Le misure di diffrazione dei raggi X (XRD) sulla lamina di titanio dopo l'ossidazione anodica ed eventualmente dopo il successivo trattamento termico in aria a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  sono mostrate in **Figura 2**. Il campione cresciuto con questo processo e non sinterizzato mostra solo le riflessioni tipiche del substrato di titanio (JCPDS 89-5009), indicando così il suo carattere amorfo nudo. Quando calcinato a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , il pattern di diffrazione rivela la formazione di una struttura policristallina di anatasio, con picchi relativi ai piani cristallini (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) e (1 0 5) (JCPDS 89-4921), mentre i picchi aggiuntivi provengono dal substrato di titanio (JCPDS 89-5009). Un picco molto piccolo tipico del rutilo (JCPDS 01-087-0710) è presente a  $37^\circ$ . La ragione di ciò risiede nella formazione di uno strato sottile di  $\text{TiO}_2$ , noto come "strato barriera", formatosi tra il tappeto di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  e la lamina di titanio durante l'anodizzazione. Questo strato al di sotto dei tubi consiste tipicamente in uno strato ricco di fluoruro (contenente ossicloruri di titanio o fluoruri di titanio) e può essere attribuito all'elettroforesi degli anioni di elettrolita, in particolare a piccole specie di fluoruro che competono con la migrazione di ossigeno attraverso il tubo amorfo quando il tubo sta crescendo. Dopo il trattamento termico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , al contrario di quanto avviene nei nanotubi che si convertono in anatasio, lo strato barriera si converte in fase rutilo, come riportato da Zhu *et al.* [23]. Questa cristallizzazione a fase indotta sembra essere attribuibile alla diversa composizione chimica dello strato. Non sono rilevabili nei pattern XRD picchi aggiuntivi attribuibili a fasi di impurità estranee.



**Figura 2.** Pattern XRD di nanotubi di TiO<sub>2</sub> prima della ciclazione (*pristine*), dopo una scarica completa (*half-cycled*, Na<sup>+</sup> in) e dopo un processo di carica/scarica completo (*full-cycled*, Na<sup>+</sup> out). Il diagramma mostra il pattern sia dei campioni trattati termicamente (cristallini in forma anatasio) e non trattati (amorfi). Si fa riferimento all'indicizzazione pubblicata dal Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS): 89-5009 per il titanio, 89-4921 per l'anatasio e 01-087-0710 per il rutile.

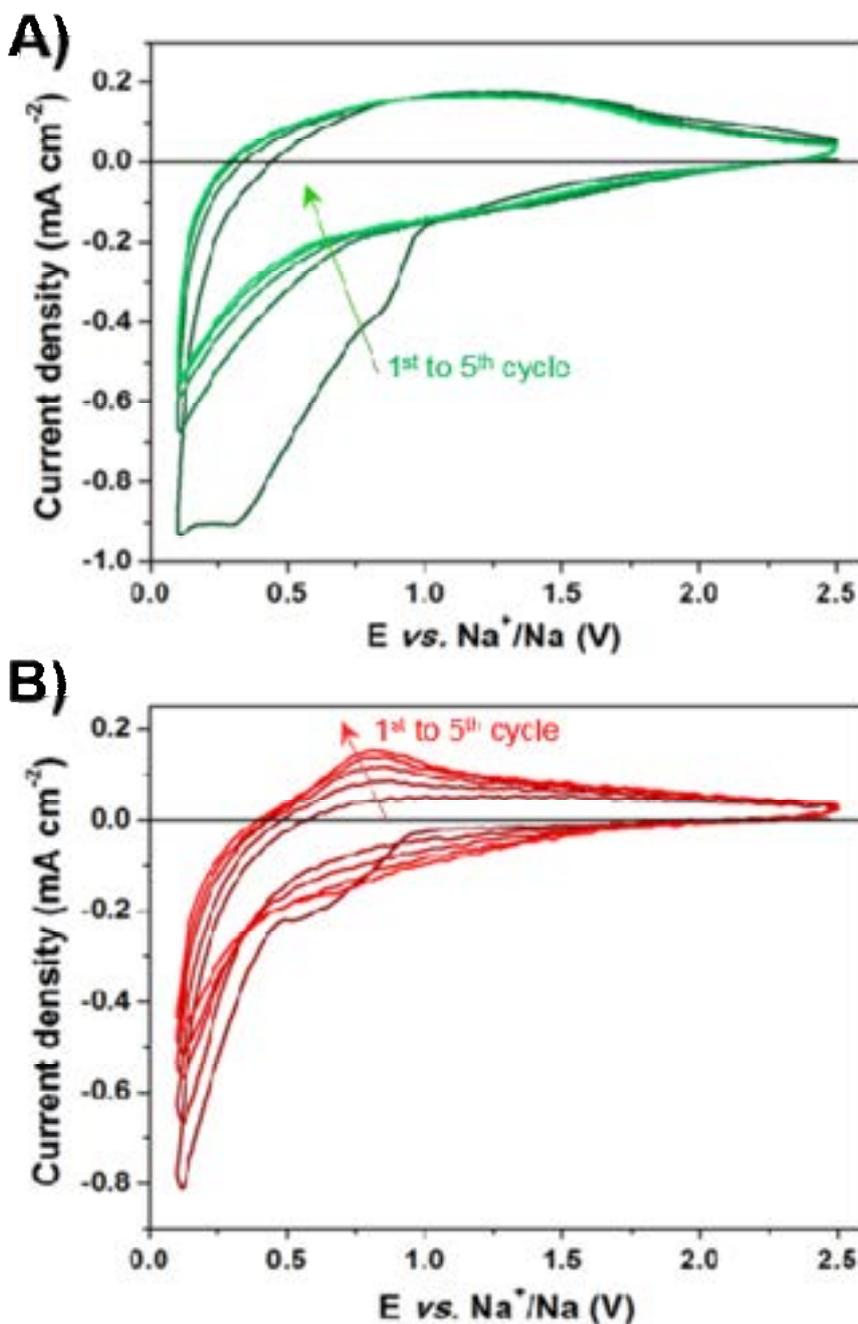
### 2.3 Fabbricazione e caratterizzazione elettrochimica dei dispositivi

Il comportamento elettrochimico dei nanotubi di TiO<sub>2</sub> allineati verticalmente come anodi per NIB è stato studiato in celle a T con tre elettrodi, contenute in una struttura in polipropilene ed assemblate contattando in sequenza un disco di TiO<sub>2</sub> (area 20 mm<sup>2</sup>) come elettrodo di lavoro, un separatore GF/A di qualità Whatman impregnato in una soluzione di perclorato di sodio (NaClO<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich) 1.0 M in propilene carbonato (PC, Sigma-Aldrich) e una lamina di sodio (Sigma-Aldrich) come contro elettrodo.

Il ciclo galvanico di scarica (inserzione di ioni di sodio) e carica (de-inserzione) è stato condotto a 25 °C utilizzando il sistema di caratterizzazione Arbin Instrument. I cicli di scarica/carica sono stati impostati alla stessa velocità, compresa tra 0.1 e 5 mA cm<sup>-2</sup> (in un intervallo di potenziali incluso tra 0.2 e 2.5 V vs. Na<sup>+</sup>/Na). Le procedure di assemblaggio delle celle sono state eseguite nella glove-box precedentemente descritta. Tutti i campioni sono stati preparati e conservati in una camera pulita ad atmosfera controllata (10 m<sup>2</sup>, umidità relativa <2% ± 1 a 20 °C) prodotta da Soimar Group.

In virtù della loro capacità autoportante, i tappeti di TiO<sub>2</sub> supportati su titanio sono stati direttamente utilizzati come elettrodi in celle a ioni di sodio in scala di laboratorio senza aggiungere alcun additivo per migliorare la conducibilità elettronica o legare le nanostrutture tra loro. La **Figura 3** e la **Figura 4** mostrano la risposta elettrochimica a temperatura ambiente dei campioni di TiO<sub>2</sub> amorfo e anatasio, valutati in termini di voltammetria ciclica (CV) e cicli di corrente costante a diverse densità di corrente in celle a tre elettrodi usando il sodio metallo sia come contro elettrodo che come elettrodo di riferimento; l'elettrolita è liquido e consiste in una soluzione 1 M di NaClO<sub>4</sub> in propilene carbonato. Questo elettrolita è stato scelto in

base a studi preliminari [24], che ne hanno dimostrato l'ottimo comportamento in termini di efficienza Coulombica, che nel presente caso supera il 93% dopo pochi cicli.

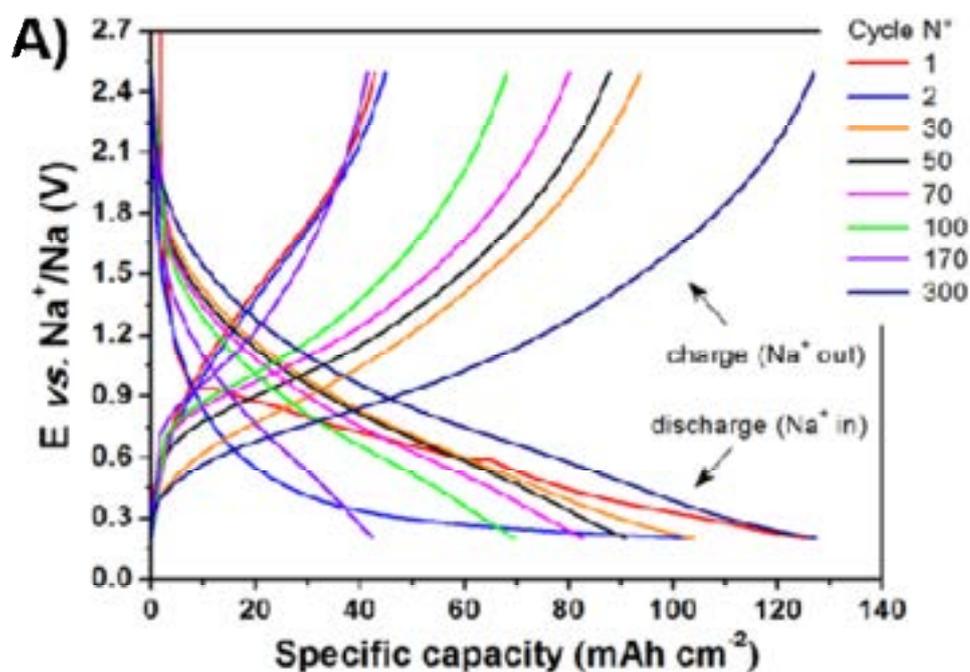


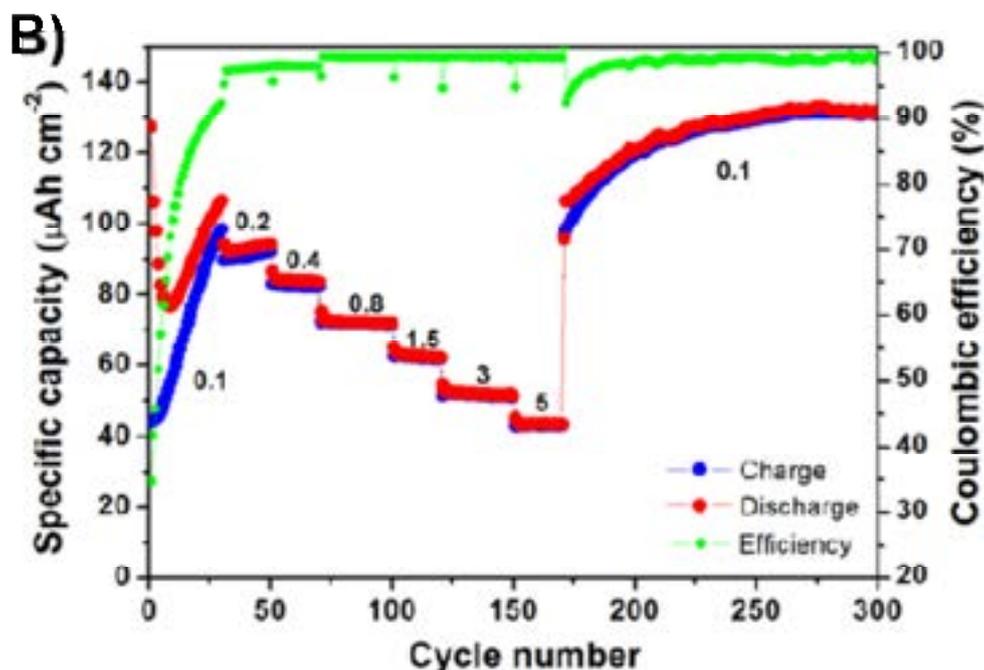
**Figura 3.** Voltammetria ciclica (per i cicli 1-5) nell'intervallo di potenziale 0.1-2.5 V vs. Na<sup>+</sup>/Na ad una velocità di scansione pari a 0.1 mV s<sup>-1</sup>, per un campione di nanotubi di TiO<sub>2</sub> amorfo (A) e cristallino (B).

I profili CV ottenuti nell'intervallo di potenziale compreso tra 0.1 e 2.5 V a 0.1 mV s<sup>-1</sup> di velocità di scansione sono mostrati in **Figura 3**. È stato selezionato un intervallo di potenziale così vasto per valutare correttamente il potenziale a cui si forma lo strato di interfaccia elettrolitica solida (SEI) sulla superficie dei nanotubi di TiO<sub>2</sub>. La formazione del film passivante, risultante dalla riduzione degli anioni del sale e delle molecole di solvente sulla superficie del materiale attivo [25], è chiaramente visibile nella scansione catodica iniziale. Per il campione amorfo (**Figura 3A**), la formazione inizia a valori potenziali inferiori a 1.0 V

rispetto al potenziale della coppia redox a base sodio, quindi risulta in un picco intenso a circa 0.3 V. Nelle scansioni seguenti, il profilo si sviluppa in due gobbe reversibili, in accordo con il comportamento tipico previsto sulla base di quanto osservato per i nanotubi di  $\text{TiO}_2$  amorfi quando utilizzati come anodi in LIB. L'analisi della simmetria e della forma delle gobbe anodica/catodica del centro di titanio redox dopo reazione con il sodio dimostra chiaramente che il  $\text{TiO}_2$  amorfo presenta un processo di inserzione/deinserzione del sodio altamente reversibile centrato a circa 1.3 V. L'ampio intervallo di potenziale per la reazione reversibile con il sodio può essere ascritto alla struttura intrinseca del  $\text{TiO}_2$  amorfo, che contiene una maggiore quantità di difetti ed è molto più disordinato rispetto alla controparte di anatasio. Infatti, la presenza di strutture e difetti disordinati rappresenta una distribuzione non uniforme degli spazi liberi per la reazione reversibile con gli ioni di sodio, ottenendo così un forte ampliamento delle caratteristiche dei picchi stretti del  $\text{TiO}_2$  cristallino nei profili CV. Dopo il ciclo iniziale, la forma dei profili rimane pressoché invariata e l'output complessivo della densità di corrente diminuisce in modo trascurabile. Per quanto riguarda il campione di anatasio cristallino (**Figura 3B**), un paio di picchi centrati a circa 0.7 V è ben definito nel profilo CV, che rappresenta un comportamento combinato capacitivo e di inserimento in cui il contributo più significativo è rappresentato dallo stoccaggio reversibile di ioni di sodio nella struttura del materiale attivo. Dopo il primo ciclo, l'intensità dei picchi aumenta chiaramente, il che spiega un aumento dell'utilizzo dei materiali dopo il ciclo reversibile.

I profili di potenziale di carica/scarica a corrente costante rispetto ai valori di capacità specifica estratti dalla prova di ciclazione a lungo termine e a diversi regimi di corrente è mostrato in **Figura 4A**. Il primo processo di scarica (inserimento di ioni sodio) è in gran parte dominato da un plateau di pseudopotenziale in pendenza costante sotto 1.0 V, che causa l'iniziale grande valore di capacità irreversibile, quindi una bassa efficienza Coulombica (vedi **Figura 4B**) [26]. Nei cicli successivi, i profili di potenziale si evolvono progressivamente come previsto per la formazione di una reazione in soluzione solida continua tra ioni di sodio e particelle di materiale attivo, con l'inserzione e l'estrazione progressiva dei suddetti ioni dai nanotubi. I profili galvanostatici selezionati mostrano una leggera diminuzione della polarizzazione col progredire della ciclazione, il che probabilmente indica un possibile ordinamento della struttura guidato dall'inserzione di ioni di sodio, quindi una sorta di attivazione del campione cristallino durante la prova sperimentale.





**Figura 4. A)** Profili di potenziale del processo di carica/scarica galvanostatica in funzione della capacità specifica e **B)** Efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli a diverse intensità di corrente (da 0.1 to 5 mA cm<sup>-2</sup>) per nanotubi di TiO<sub>2</sub> in forma anatase.

Il comportamento dei tappeti di nanotubi di TiO<sub>2</sub> durante la ciclizzazione galvanostatica a lungo termine e sotto diverse densità di corrente (da 0.1 a 5 mA cm<sup>-2</sup>) è mostrato in **Figura 5**. Il grafico mostra chiaramente il comportamento radicalmente opposto per il TiO<sub>2</sub> amorfo rispetto a quello cristallino. Infatti, i nanotubi amorfi mostrano un brusco aumento della capacità specifica di scarica nei cicli iniziali fino a 125 2Ah cm<sup>-2</sup> a basse densità di corrente (0.1 mA cm<sup>-2</sup>), che viene poi seguito da un decadimento monotono della capacità sia a bassi regimi di corrente che quando la corrente viene aumentata fino a 5 mA cm<sup>-2</sup>. Al contrario, il tappeto di nanotubi di anatase mostra un brusco aumento della capacità specifica iniziale fino al valore di circa 100 2Ah cm<sup>-2</sup>; inoltre, la capacità specifica aumenta costantemente anche quando la densità di corrente viene incrementata fino a valori molto alti.

Un fenomeno particolare, non osservato in precedenti studi pubblicati in letteratura, si è verificato quando la corrente è stata ridotta a 0.1 mA cm<sup>-2</sup>. Infatti, la capacità specifica dell'elettrodo di anatase aumenta inesorabilmente e in modo monotono durante la ciclizzazione, avvicinandosi a valori di circa 130 2Ah cm<sup>-2</sup> dopo 300 cicli di carica/scarica reversibili, il che rappresenta circa il 35% in più rispetto al campione cresciuto per ossidazione anodica e mantenuto amorfo (85 2Ah cm<sup>-2</sup>). La capacità specifica si stabilizza nei cicli successivi e il campione mostra una ciclizzazione reversibile costante per più di mille cicli (ed è tuttora in funzionamento nel laboratorio di ricerca). Allo stesso tempo, l'elettrodo basato su nanotubi di TiO<sub>2</sub> amorfi mostra un decadimento costante delle prestazioni. Questo fatto porta pertanto ad un'inversione delle prestazioni dei campioni, e la forma anatase supera nettamente la controparte amorfa sul processo di ciclizzazione a lungo termine.

Le ragioni per il comportamento opposto osservato nei campioni amorfi e cristallini, che rispettivamente diminuiscono e migliorano il loro comportamento elettrochimico in termini di capacità specifica col progredire della ciclizzazione, non sono ancora completamente comprese. Sono probabilmente attribuibili alle caratteristiche strutturali intrinseche dei tappeti di nanotubi di TiO<sub>2</sub> cresciuti per ossidazione anodica. In particolare, il campione cristallino probabilmente subisce un adsorbimento iniziale relativamente basso di ioni di sodio sulla superficie del TiO<sub>2</sub>, e ciò aumenta progressivamente portando all'attivazione di specifici siti reattivi durante la ciclizzazione. Un'analisi computazionale su questo fenomeno viene proposta nei paragrafi seguenti di questo documento.

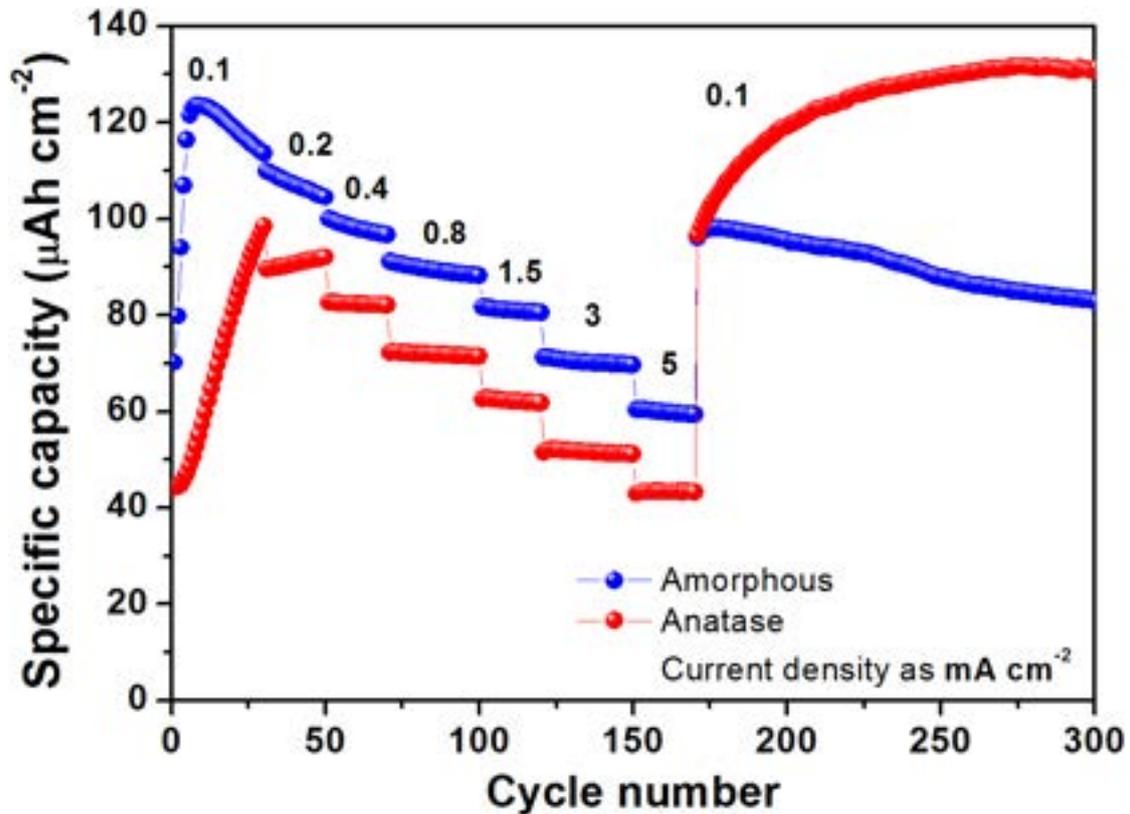


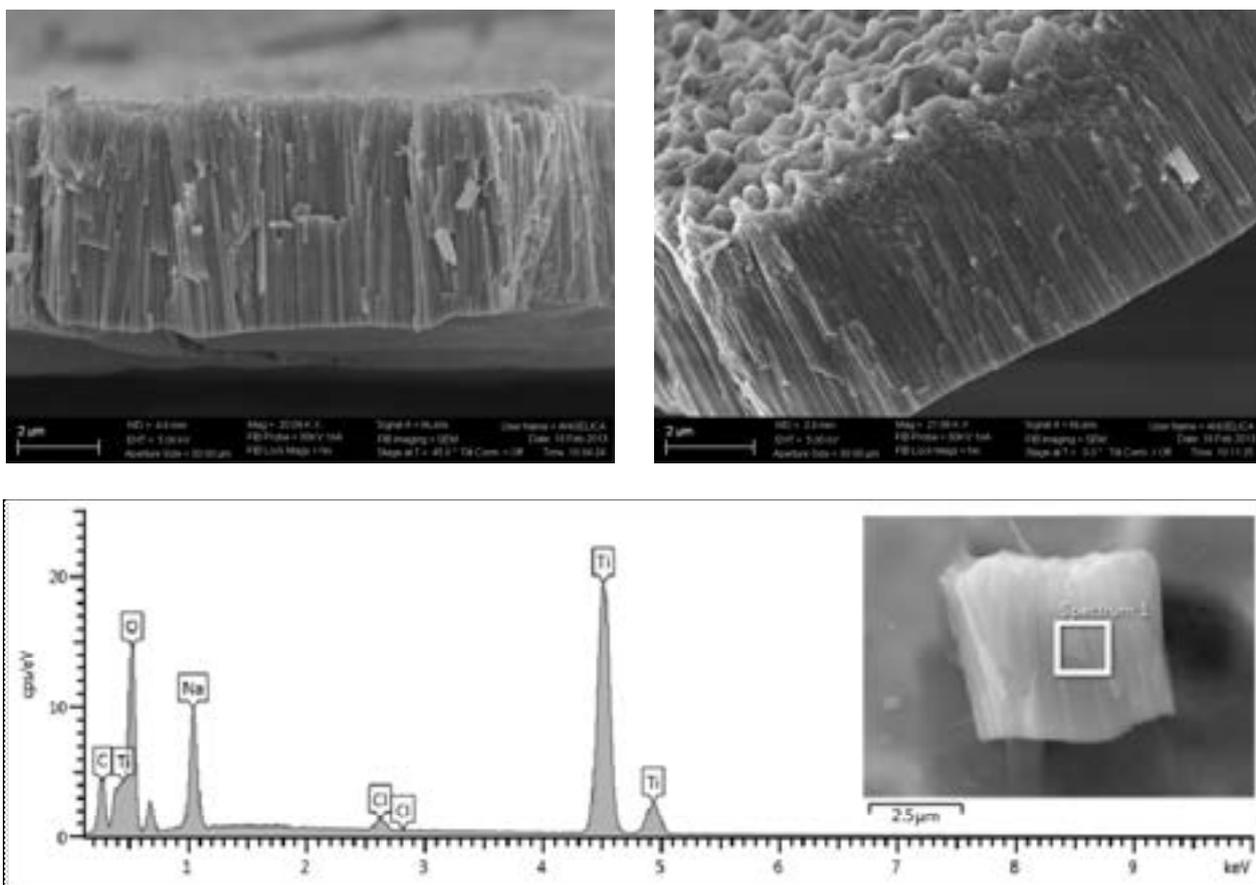
Figura 5. Capacità specifica del processo di scarica in funzione del numero di cicli a diverse densità di corrente (da 0.1 a 5 mA cm<sup>-2</sup>) per campioni amorfi e cristallini di nanotube di TiO<sub>2</sub>.

#### 2.4 Caratterizzazione sperimentale e computazionale dei campioni post-ciclazione

La prima ipotesi formulata per giustificare quanto mostrato nel paragrafo precedente fu che l'inserimento di ioni di sodio nella nanostruttura di TiO<sub>2</sub> avrebbe potuto indurre, dopo diversi cicli, modifiche strutturali delle particelle di materiale attivo dell'elettrodo o la formazione di nuove fasi cristalline. Per verificare ciò, l'analisi XRD ex-situ degli elettrodi è stata condotta prima del processo di ciclazione (TiO<sub>2</sub> *pristine*), dopo la completa scarica (mezzo ciclo, ioni di sodio dentro la nanostruttura) e dopo la carica/scarica completa (ciclo completo, ioni di sodio fuori dalla nanostruttura). L'XRD ex-situ è una tecnica semplice per valutare la modificazione della struttura cristallina dopo l'inserzione e la deinsersione reversibile degli ioni metallici attivi. I picchi mostrati negli spettri di **Figura 2** evidenziano chiaramente che il pattern di entrambi i campioni (amorfo e anatase) risulta non modificato in presenza e assenza di ioni di sodio nella nanostruttura. L'esperimento è stato eseguito più volte durante la ciclazione e con gli stessi risultati sperimentali; i dati mostrati in **Figura 2** confrontano i campioni prima dell'assemblaggio delle celle e al 300° ciclo di carica/scarica. Inoltre, la larghezza dei picchi rimane invariata dopo l'inserzione dei cationi, indicando l'assenza di qualsiasi fenomeno di degradazione strutturale degli elettrodi.

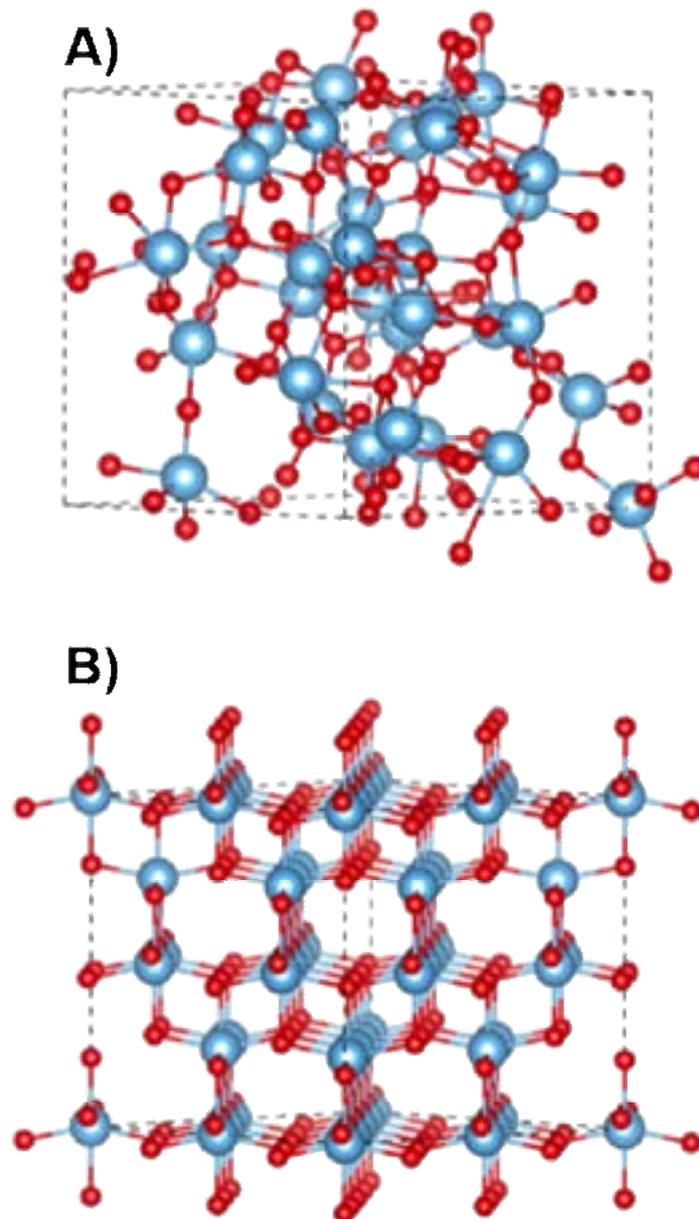
I dati sperimentali riportati in questo documento sono in netto contrasto con quelli riportati da Wu *et al.* in un precedente lavoro pubblicato in letteratura [18], dove è stato proposto un meccanismo basato sulla formazione iniziale di una fase di titanato di sodio, successivamente disproporzionata in un'altra fase di sodio titanato con un contenuto di sodio di circa 0.25 Na per unità formula di TiO<sub>2</sub>, titanio metallico,

superossido di sodio e successivamente ossigeno. Su diverse accurate analisi XRD condotte su campioni contenenti o meno ioni di sodio nella nanostruttura (sia elettrodi amorfi che cristallini, misurati a numero di cicli diversi), in questo lavoro non è mai stata verificata la formazione di sodio titanato e/o sodio metallico. A tale riguardo, è stata altresì eseguita un'analisi di dispersione di energia a raggi X (EDX) (**Figura 5**), che ha confermato l'inserzione di ioni di sodio nella nanostruttura di  $\text{TiO}_2$  senza evidenza di formazione di cristalli appartenenti al sodio metallico e/o i suoi ossidi.



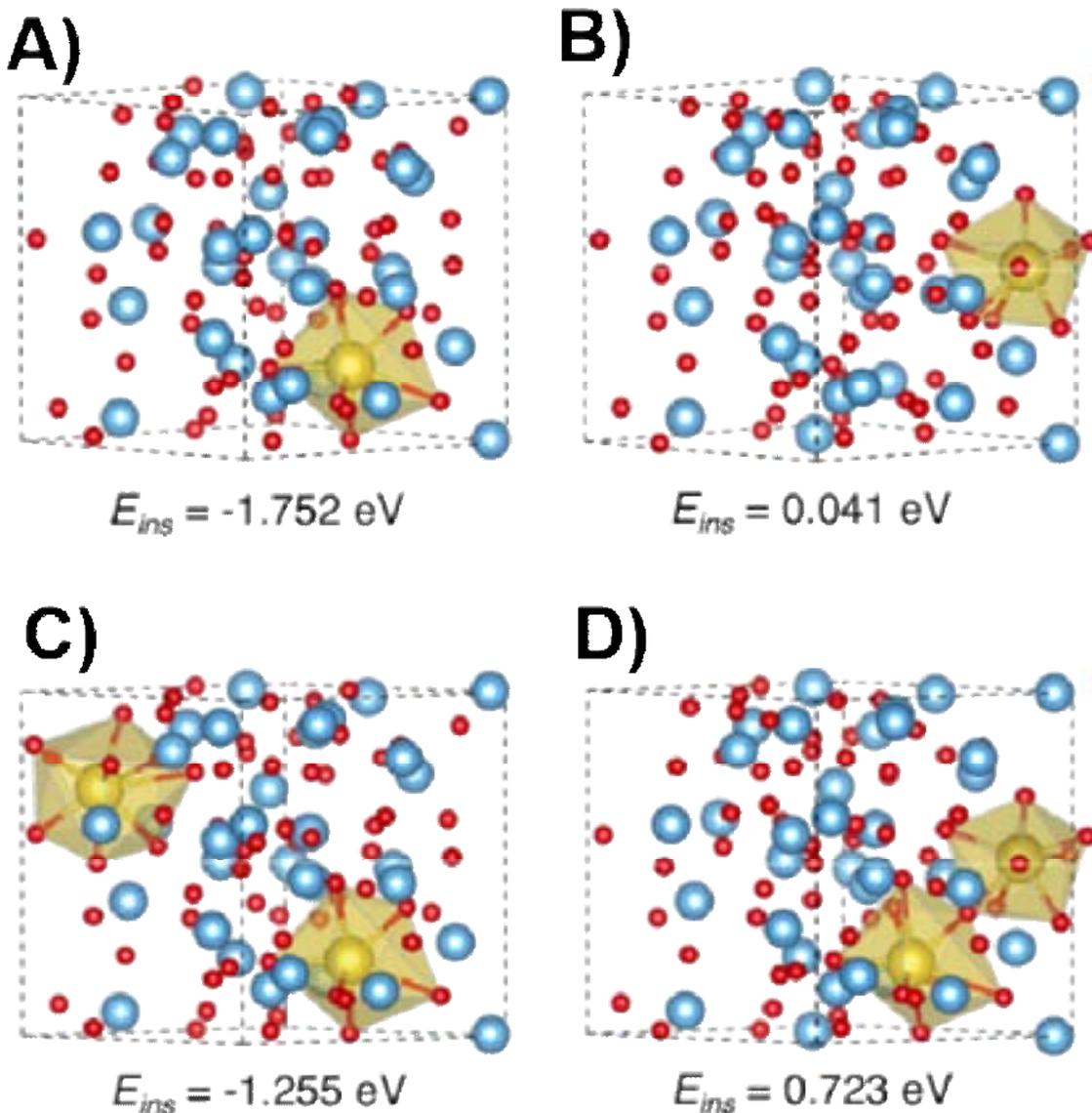
**Figura 5.** La parte superiore della figura mostra micrografie FESEM di campioni di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  prima e dopo la ciclizzazione galvanostatica per 300 cicli: si nota che non avviene alcuna degradazione strutturale del materiale elettrodico. La parte inferiore della figura riporta una mappa EDX di un campione amorfo di nanotubi di  $\text{TiO}_2$ . La percentuale atomica degli elementi è la seguente: 17.4% C, 58.8% O, 7.67% Na, 0.34% Cl, 15.8% Ti. L'inset della figura rappresenta la porzione di campione sul quale è stata condotta l'analisi EDX.

Il meccanismo di inserzione reversibile di ioni di sodio nella struttura di  $\text{TiO}_2$  è supportato da prove sperimentali contraddittorie, finora, in base al confronto dei dati di letteratura con quelli del nostro laboratorio. Di contro, una corretta comprensione del modo in cui avviene la reazione redox reversibile tra  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}^+$  è fondamentale per ottenere materiali nanostrutturati ottimizzati, sviluppando così anodi avanzati per NIB utili all'immagazzinamento di energia su larga scala. A tal fine, abbiamo eseguito calcoli DFT sul processo di inserzione di ioni di sodio nelle fasi del bulk del  $\text{TiO}_2$ . A tale fine, sono state costruite due super-celle a 96 atomi per modellare le fasi amorfe (con una densità di  $3.6 \text{ g cm}^{-3}$ ) e l'anatasio (densità  $3.8 \text{ g cm}^{-3}$ ), rispettivamente (**Figura 6**).



**Figura 6.** Modello strutturale del bulk di  $\text{TiO}_2$ : supercella di 96 atomi di una struttura (A) amorfa e (B) anatasio. Gli atomi sono raffigurati da sfere, con il colore azzurro per il titanio e rosso per l'ossigeno.

Lo studio è stato effettuato sia mediante i calcoli DFT spin-polarizzati proposti da Kohn-Sham, sia tramite il funzionale di densità di correlazione di scambio proposto da Perdew, Burke ed Ernzerhof (PBE), rientrando nell'approssimazione del gradiente generalizzato (GGA). Tutti questi calcoli sono stati eseguiti con il codice VASP 5.3.5. Nuclei ed elettroni sono stati sostituiti dai potenziali dell'onda *projector-augmented* (PAW) ottenuti dal *repository* VASP. Gli elettroni esterni o di valenza inclusi nei calcoli del campo autoconsistente sono elencati tra parentesi per ciascun atomo: Na ( $2s^2 2p^6 3s^1$ ), Ti ( $3p^6 3d^2 4s^2$ ) e O ( $2s^2 2p^4$ ). Le relative funzioni di pseudoonda PAW-DFT sono state espresse in una base costituita da un'onda piana impostata con un'energia cinetica di 600 eV e campionamento del punto k con una griglia  $\Gamma$ -centrata  $3 \times 3 \times 3$  per la supercella di anatasio a 96 atomi; solo il punto  $\Gamma$  è stato invece considerato per la cella amorfa a 96 atomi. Questi parametri sono necessari per la convergenza delle energie elettroniche totali entro una soglia di 5 meV per unità formula. Per l'ottimizzazione strutturale, è stato scelto un criterio di convergenza di 10 meV  $\text{\AA}^{-1}$  per le forze di Hellmann-Feynman su ciascun atomo e una soglia di  $10^{-5}$  eV per l'energia elettronica SCF.



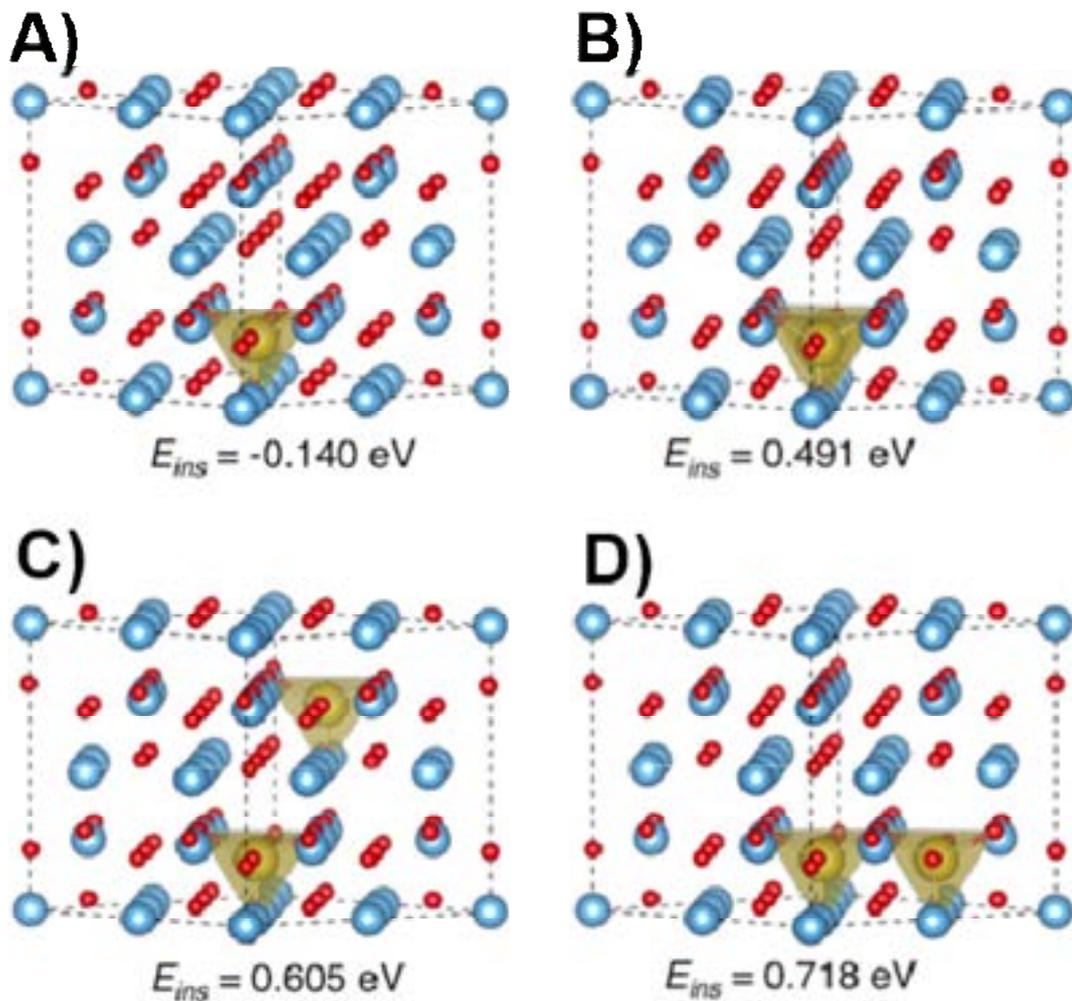
**Figura 7.** Modelli strutturali per l'inserimento dello ione  $\text{Na}^+$  nel  $\text{TiO}_2$  amorfo. I pannelli superiori mostrano i modelli per i siti di inserimento più (A) e meno (B) convenienti per il primo ione di sodio. Nel pannello sottostante, i modelli rappresentano il migliore (C) e il peggiore (D) sito per l'accomodamento del secondo ione di sodio. Gli atomi sono indicati tramite delle sfere, e si fa affidamento alla seguente legenda: il titanio in azzurro, l'ossigeno in rosso, lo ione di sodio in giallo. I poliedri rappresentano la prima sfera di coordinatore di atomi di ossigeno per ciascun ione di sodio. Le energie di inserimento ( $E_{ins}$ ) sono state calcolate in accordo con l'Eq. 1 riportata in questo documento.

Nel modello della fase amorfa studiato in questo lavoro, sono stati individuati 14 diversi siti di inserimento per un singolo ione di sodio. Per ciascuno di questi siti, è stata calcolata l'energia di inserimento come:

$$E_{ins} = E_{tot} - E_{ret} - E_{Na} \quad \text{[Eq. 1]}$$

dove  $E_{tot}$  è l'energia totale del sistema finale,  $E_{ret}$  è l'energia del reticolo ospitante nella sua struttura in equilibrio e  $E_{Na}$  è l'energia di un singolo atomo di sodio dedotta dall'energia totale del sistema metallico della specie sodio. Nel caso del  $\text{TiO}_2$  amorfo, sono stati trovati valori di energia di inserimento tra -1.75 e 0.04 eV. La **Figura 7** mostra i siti più convenienti e meno convenienti per l'inserimento dello ione di sodio. Questi valori di energia di inserimento sono coerenti con quelli ottenuti nella letteratura recente per una super-cella

amorfa più grande (a 192 atomi [27]). Nella figura sono anche riportate le energie di inserzione calcolate per un secondo ione di sodio, a partire dal sistema amorfo  $\text{NaTi}_{32}\text{O}_{64}$  più stabile (**Figura 7A**). L'inserimento del secondo ione è meno conveniente rispetto al caso del primo (**Figura 7CD**).



**Figura 8.** Modelli strutturali per il processo di inserzione dello ione di sodio nel  $\text{TiO}_2$  anatasio. Il sito di inserzione più conveniente di un singolo ione di sodio è lungo il canale [010] (A), il secondo ione di sodio può essere collocato nel sito più prossimo nello stesso canale [010] (B), o lungo altri canali [010] lontani dal primo ione di sodio (C) o nel canale parallelo (D). Gli atomi sono rappresentati come sfere, con la seguente legenda: il titanio in azzurro, l'ossigeno in rosso, gli ioni di sodio in giallo, mentre i poliedri rappresentano la prima sfera di coordinazione della specie ossigeno attorno a ciascuno ione di sodio. Le energie di inserzione ( $E_{ins}$ ) sono state calcolate in accordo con l'Eq. 1 riportata in questo documento.

Per quanto riguarda la fase anatasio, la simmetria interna dell'unità di cella consente un unico sito di inserzione (**Figura 8A**). Il valore di energia di inserzione calcolato per il primo ione di sodio è ancora buono (-0.14 eV), ma il guadagno di energia all'atto dell'inserzione è molto inferiore rispetto a quello della fase amorfa. Questa differenza deriva dalla struttura molto più flessibile del  $\text{TiO}_2$  amorfo, dove il reticolo dell'ossido può facilmente rilassarsi attorno allo ione di sodio, creando una comoda sfera di coordinazione di 8 ioni  $\text{O}^{2-}$ . Nell'anatasio, invece, la struttura rigida del cristallo consente solo una distorsione minima del reticolo; come dato di fatto, in questo studio è stata calcolata una piccola deviazione quadratica media (RMSD) di 0.05 Å per gli atomi di  $\text{TiO}_2$  all'inserzione (da confrontare con un RMSD di 0.2 per il sito di inserzione più conveniente nel  $\text{TiO}_2$  amorfo).

La **Figura 8** mostra anche i possibili siti di inserzione per il secondo ione di sodio e i corrispondenti valori di energia di inserzione. Tutti questi valori sono positivi, ma sono tutti al di sotto del valore meno conveniente del caso amorfo. Inoltre, va notato che questi sono i secondi siti di inserzione all'interno della super-cella di 96 atomi per la struttura anatasio.

### 3 Conclusioni

Nel corso di questo studio, sono stati proposti dei tappeti di nanotubi di  $\text{TiO}_2$  come materiale anodico per batterie al sodio.

Dai risultati dettagliati in questo lavoro, è possibile ricavare una concreta e ponderata motivazione per il diverso comportamento elettrochimico osservato nelle fasi amorfa e cristallina (anatasio) di questo semiconduttore. Nel  $\text{TiO}_2$  amorfo ci sono molti siti di inserzione vantaggiosi dove alloggiare lo ione di sodio. Tuttavia, questi siti possono anche rappresentare una trappola per gli ioni di sodio a causa del grande numero di coordinazione dato dagli ioni  $\text{O}^{2-}$  che possono schermare il campo elettrostatico esterno. Gli ioni di sodio intrappolati inducono anche rigidità nel reticolo amorfo di  $\text{TiO}_2$ , che diventa meno in grado di accogliere nuovi ioni, come è stato riscontrato nel calcolo delle seconde energie di inserzione. Per queste ragioni, la fase amorfa mostra ottime prestazioni elettrochimiche nei primi cicli, ma costante decadimento della capacità specifica a lungo termine. Di contro, la fase anatasio fornisce una capacità specifica molto inferiore rispetto al  $\text{TiO}_2$  amorfo nei primi cicli, poiché le energie di inserzione sono meno convenienti. Tuttavia, la struttura del cristallo di anatasio è molto più resistente al processo di carica/scarica perché l'inserzione di nuovi ioni di sodio non perturba la struttura cristallina: i canali lungo la direzione [010] offrono un percorso perfetto per la diffusione dello ione di sodio e le energie di inserzione non sono influenzate dalla vicinanza di altri ioni in siti vicini, garantendo così l'affidabilità a lungo termine dei sistemi di anatasio.

I risultati ottenuti dimostrano che elettrodi nanostrutturati altamente ordinati, ottenuti tramite una procedura di preparazione semplice, a basso costo, ma efficiente, possono rappresentare una soluzione intrigante alla richiesta sempre crescente di materiali ad alte prestazioni, industrialmente processabili per batterie a ioni di sodio sicure e sostenibili. L'idea per lo sviluppo futuro è sicuramente quella di aumentare ulteriormente la conducibilità elettronica per permettere ancor maggiori correnti di carica/scarica, e di esplorare nuove fasi e tempi di crescita così da ottenere un quadro completo delle caratteristiche strutturali ed elettrochimiche dei nanotubi di titania in celle a ioni di sodio.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11636–11682.
2. Kundu, D.; Talaie, E.; Duffort, V.; Nazar, L. F. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3432–3448.
3. Wang, L. P.; Yu, L.; Srinivasan, M.; Xu, Z. J.; Wang, X. Recent Developments in Electrode materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9353–9378.
4. Li, H.; Zhou, Q.; Gao, Y.; Gui, X.; Yang, L.; Du, M.; Shi, E.; Shi, J.; Cao, A.; Fang, Y. Templated Synthesis of  $\text{TiO}_2$  Nanotube Macrostructures and their Photocatalytic Properties. *Nano Research* **2015**, *8*, 900–906.
5. Zhang, N.; Liu, Y.; Lu, Y.; Han, X.; Cheng, F.; Chen, J. Spherical Nano-Sb@C Composite as a High-Rate and Ultra-Stable Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Nano Research* **2015**, *8*, 3384–3393.

6. Cha, H. A.; Jeong, H. M.; Kang, J. K. Nitrogen-Doped Open Pore Channeled Graphene Facilitating Electrochemical Performance of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles as an Anode Material for Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5182–5186.
7. Gao, H.; Zhou, T.; Zheng, Y.; Liu, Y.; Chen, J.; Liu, H.; Guo, Z. Integrated Carbon/Red Phosphorus/Graphene Aerogel 3D Architecture via Advanced Vapor-Redistribution for High-Energy Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, art. no. 1601037.
8. Wang, X.; Li, Y.; Gao, Y.; Wang, Z.; Chen, L. Additive-Free Sodium Titanate Nanotube Array as Advanced Electrode for Sodium Ion Batteries. *Nano Energy* **2015**, *13*, 687–692.
9. Zhao, F., Gong, Q., Traynor, B., Zhang, D., Li, J., Ye, H., Chen, F., Han, N., Wang, Y., Sun, X., Li, Y. Stabilizing Nickel Sulfide Nanoparticles with an Ultrathin Carbon Layer for Improved Cycling Performance in Sodium Ion Batteries. *Nano Research* **2016**, *9*, 3162–3170.
10. Shoaib, A.; Huang, Y.; Liu, J.; Liu, J.; Xu, M.; Wang, Z.; Chen, R.; Zhang, J.; Wu, F. Ultrathin Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanosheets Anchored on Graphene to be Hybrid Network for High-Rate and Long Cycle-Life Sodium Battery Electrode Application. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 405–413.
11. Zhou, M.; Xu, Y.; Wang, C.; Li, Q.; Xiang, J.; Liang, L.; Wu, M.; Zhao, H.; Lei, Y. Amorphous TiO<sub>2</sub> Inverse Opal Anode for High-Rate Sodium Ion Batteries. *Nano Energy* **2017**, *31*, 514–524.
12. Chen, J.; Zhang, Y.; Zou, G.; Huang, Z.; Li, S.; Liao, H.; Wang, J.; Hou, H.; Ji, X. Size-Tunable Olive-Like Anatase TiO<sub>2</sub> Coated with Carbon as Superior Anode for Sodium-Ion Batteries. *Small* **2016**, *12*, 5554–5563.
13. Song, H., Jo, K., Jung, B.Y., Jung, G.Y. Fabrication of Periodically Aligned Vertical Single-Crystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Perfect Hexagonal Open-Ends Using Chemical Capping Materials. *Nano Research* **2014**, *7*, 104–109.
14. Wang, B.; Zhao, F.; Du, G.; Porter, S.; Liu, Y.; Zhang, P.; Cheng, Z.; Liu, H. K.; Huang, Z. Boron-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16009–16015.
15. Lee, J.; Lee, J. K.; Chung, K. Y.; Jung, H. G.; Kim, H.; Mun, J.; Choi, W. Electrochemical Investigations on TiO<sub>2</sub>-B Nanowires as a Promising High Capacity Anode for Sodium-ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *200*, 21–28.
16. Das, S. K.; Jache, B.; Lahon, H.; Bender, C. L.; Janek, J.; Adelhelm, P. Graphene mediated improved sodium storage in nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> for sodium ion batteries with ether electrolyte. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1428–1431.
17. Xiong, Y.; Qian, J.; Cao, Y.; Ai, X.; Yang, H. Graphene-supported TiO<sub>2</sub> nanospheres as a high-capacity and long-cycle life anode for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11351–11356.
18. Wu, L.; Bresser, D.; Buchholz, D.; Giffin, G. A.; Castro, C. R.; Ochel, A.; Passerini, S. Unfolding the Mechanism of Sodium Insertion in Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, art. no. 1401142.
19. Zhou, M.; Xu, Y.; Xiang, J.; Wang, C.; Liang, L.; Wen, L.; Fang, Y.; Mi, Y.; Lei, Y. Understanding the Orderliness of Atomic Arrangement toward Enhanced Sodium Storage. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, art. no. 1600448.
20. Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904–2939.
21. Ortiz, G. F.; Hanzu, I.; Djenizian, T.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Knauth, P. Alternative Li-Ion Battery Electrode Based on Self-Organized Titania Nanotubes. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 63–67.

22. González, J. R.; Alcántara, R.; Ortiz, G. F.; Nacimiento, F.; Tirado, J. L. Controlled Growth and Application in Lithium and Sodium Batteries of High-Aspect-Ratio, Self-Organized Titania Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1390 A1398.
23. Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 69 74.
24. Wu, L.; Buchholz, D.; Bresser, D.; Gomes Chagas, L.; Passerini, S. Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles for high power sodium-ion anodes. *J. Power Sources* **2014**, *251*, 379 385.
25. Weadock, N.; Varongchayakul, N.; Wan, J.; Lee, S.; Seog, J.; Hu, L. Determination of Mechanical Properties of the SEI in Sodium Ion Batteries via Colloidal Probe Microscopy. *Nano Energy* **2013**, *2*, 713 719.
26. Yan, D.; Yu, C.; Bai, Y.; Zhang, W.; Chen, T.; Hu, B.; Sun, Z.; Pan, L. Sn-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes as Superior Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8261 8264.
27. Legrain, F.; Malyi, O.; Manzhos, S. Insertion Energetics of Lithium, Sodium, and Magnesium in Crystalline and Amorphous Titanium Dioxide: A Comparative First-Principles Study. *J. Power Sources* **2015**, *278*, 197 202.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

CV = voltammetria ciclica

DFT = teoria del funzionale della densità

EDX = dispersione di energia a raggi X

EIS = spettroscopia di impedenza elettrochimica

FESEM = microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standard

LIB = batterie agli ioni di litio

NIB = batterie agli ioni di sodio

NTs = nanotubi

PC = carbonato di propilene

SEI = Solid Electrolyte Interface layer

XRD = diffrazione a raggi X