



Unione europea
Fondo sociale europeo



REGIONE DEL VENETO

**Regione del Veneto
Giunta Regionale
Direzioni Formazione e Istruzione**

**RELAZIONE CONSUNTIVA SULL'ATTIVITA' DI RICERCA
(Assegni di ricerca)**

DGR n. 1463 del 08/10/2019

Cod. Ente: 1695 Rag. Sociale Università degli studi di Verona Asse Occupabilità

Cod. progetto 1695-0019-1463-2019 Titolo Smart fabrics: tessuti integrati con nanocompositi piezoelettrici flessibili per la produzione di energia elettrica da energia meccanica

Cod. Intervento 1695/10260495-001/231/DEC/20 Titolo dell'intervento SMART FABRICS: TESSUTI INTEGRATI CON NANOCOMPOSITI PIEZOLETTTRICI FLESSIBILI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA ENERGIA MECCANICA: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DI NANOMATERIALI PIEZOLETTTRICI E INCORPORAZIONE IN POLIMERI Sede Verona

*Il sottoscritto Adolfo Speghini in qualità di Referente/Tutor per la ricerca
con riferimento all'intervento in oggetto,*

*Il sottoscritto Nicola Da Roit in qualità di Destinatario dell'intervento
in oggetto,*

*Il sottoscritto Francesco Mazzer in qualità di Destinatario
dell'intervento in oggetto,*

DICHIARANO

che l'intervento in oggetto nel periodo dal 30/09/2020 al 30/06/2021 e dal 12/07/2021 al 10/10/2021 si è articolato nelle seguenti attività

Attività

Incorporando un materiale piezoelettrico sotto forma di nanoparticelle (filler) in un polimero (matrice) si può ottenere un generatore di corrente: applicando uno sforzo meccanico al composito, esso viene distorto, in virtù della flessibilità della matrice polimerica; lo sforzo, trasferito al filler piezoelettrico, viene convertito in una differenza di potenziale (è questo l'effetto piezoelettrico), che può essere sfruttata ponendo due elettrodi su due facce opposte del composito.

Bi_2WO_6 (bismuto tungstato, BWO) e $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (bismuto sodio titanato, BNT) sono fra i migliori materiali piezoelettrici dai punti di vista dell'eco-sostenibilità e dell'economicità. Sfruttare un polimero che presenta proprietà piezoelettriche intrinseche, quale per esempio il poli(vinilidene fluoruro), PVDF, e il poli(dimetil silossano), PDMS, migliora l'efficienza del generatore piezoelettrico.

Sono stati preparati BWO e BNT per mezzo di sintesi idrotermale e con l'ausilio delle microonde. In seguito alle analisi dei prodotti ottenuti, dall'osservazione delle dimensioni delle particelle, del grado di cristallinità dei prodotti e delle dimensioni dei cristalliti, le procedure sintetiche sono state affinate. Sono state infine condotte delle prove di incorporazione di BNT sotto forma di particelle di dimensioni micro/nanometriche in PVDF, depositando il nanocomposito per drop-casting (**Figura 1**).

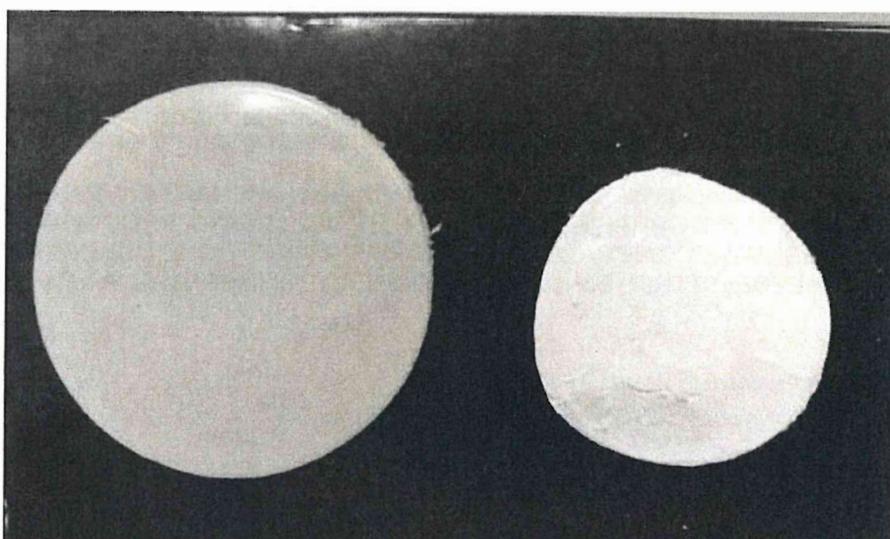


Figura 1: Drop casting del nanocomposito PVDF+BNT (BNT sintetizzato presso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona) su piastra petri: a sinistra, prodotto appena depositato; a destra, prodotto quenchatto a temperatura ambiente.

Metodologie operative

La sintesi dei materiali inorganici piezoelettrici è stata condotta per via idrotermale oppure con l'ausilio delle microonde, sotto pressione autogena, determinata dalla alta temperatura (160-220 °C), usando glicole etilenico oppure, più di frequente, acqua deionizzata come solventi.

Una tipica sintesi idrotermale di BWO si articola nei seguenti step:

- 2,5 mmol di $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vengono discolte in 5 mL di acqua deionizzata
- una soluzione contenente 5 mmol di $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ viene aggiunta goccia a goccia alla soluzione acquosa di nitrato di bismuto
- la miscela viene tenuta per 10 minuti sotto agitazione e per 10 minuti nel bagno ad ultrasuoni
- il pH della soluzione di reazione viene aggiuntato fino a che non è pari a 1
- la miscela viene quindi posta a 160-190 °C in autoclave per 3-72 ore

La stessa procedura si applica qualora la sintesi venga condotta con l'ausilio delle microonde, nel qual caso il trattamento termico avviene a 160-220 °C per 20-60 minuti.

Una tipica sintesi idrotermale di BNT consiste nella seguente procedura:

- 4 mmol di $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vengono discolte in 20 mL di acqua deionizzata
- la soluzione viene agitata per 15 minuti
- alla soluzione vengono aggiunte 8 mmol di tetrabutil-titanio
- la soluzione così ottenuta viene posta sotto agitazione per ulteriori 30 minuti
- alla soluzione viene aggiunto NaOH in pellet fino al raggiungimento di una concentrazione di NaOH 12-16 M nella soluzione di reazione

- il trattamento termico viene condotto a 160-190 °C per 3-72 ore
- Non è possibile condurre la sintesi di BNT con l'ausilio delle microonde: la fiala utilizzata come contenitore (chiuso) nella sintesi può andare incontro alla rottura a causa delle elevate pressioni raggiunte nel corso della stessa.

La caratterizzazione dei materiali stessi si è basata sulle seguenti tecniche:

- diffrazione dei raggi X da polveri (PXRD, powder X-rays diffraction);
- micorscopia a trasmissione di elettroni (TEM, transmission electron microscopy);
- diffusione dinamica della luce (DLS, dynamic light scattering);
- spettroscopia di impedenza.

Risultati

La sintesi idrotermale in autoclave del BWO ha portato alla formazione di un materiale che è sì altamente cristallino, ma in forma di aggregati di dimensioni micrometriche. Variando la sintesi, si è riusciti a modulare dimensioni e morfologia delle particelle (**Figura 2**).

La sintesi idrotermale in autoclave di BNT ha dato come risultato nanoparticelle con un buon grado di cristallinità. D'altra parte non è possibile condurre la sintesi del BNT con l'ausilio delle microonde per le alte pressioni raggiunte durante la sintesi, pressioni che possono portare alla rotura del contenitore adatto allo strumento generatore di microonde.

Il grado di cristallinità e le dimensioni dei cristalliti di BWO e BNT prodotti sono stati studiati per mezzo della tecniche di diffrazione dei raggi X da polveri, PXRD (**Figura 2** e **Figura 3**).

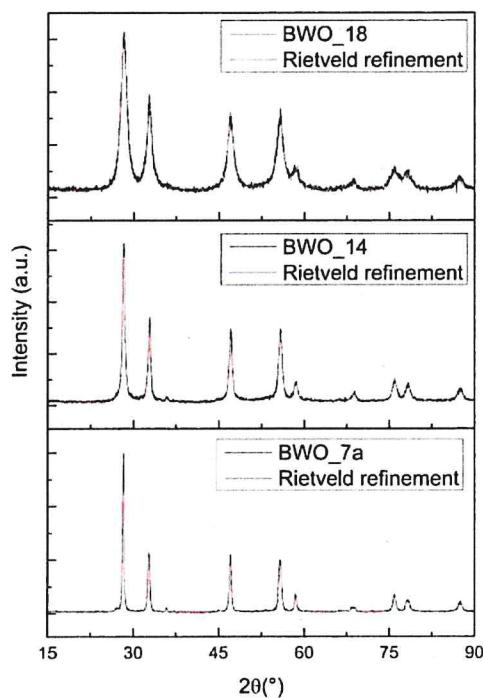


Figura 2: Spettri di diffrazione dei raggi X su polveri di BWO sintetizzati preso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona. Condizioni della sintesi: dall'alto verso il basso: $T = 190^{\circ}\text{C}$ per 1 ora, solvente = glicole etilenico, diametro medio dei cristalliti = 9,6 nm; $T = 190^{\circ}\text{C}$ per 1 ora, solvente = acqua deionizzata, diametro medio dei cristalliti = 25,1 nm; $T = 180^{\circ}\text{C}$ per 1 ora, solvente = acqua deionizzata, diametro medio dei cristalliti = 57,7 nm

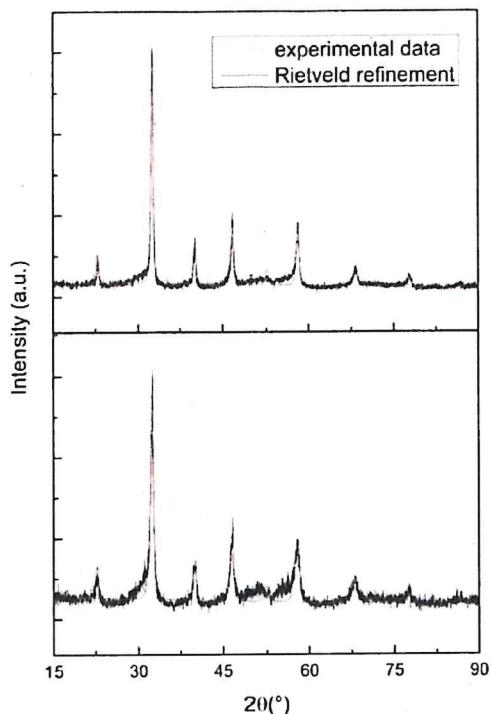


Figura 3: Spettri di diffrazione dei raggi X su polveri di BNT sintetizzati preso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona. Condizioni della sintesi: dall'alto verso il basso: $T = 180^{\circ}\text{C}$ per 20 ore, solvente = acqua deionizzata, basificazione con NaOH in pellet fino al raggiungimento di una concentrazione pari a 16 M nella miscela di reazione, diametro medio dei cristalliti = 35,0 nm; $T = 180^{\circ}\text{C}$ per 20 ore, solvente = acqua deionizzata, basificazione con NaOH in pellet fino al raggiungimento di una concentrazione pari a 12 M nella miscela di reazione, diametro medio dei cristalliti = 23,2 nm

Grazie alla tecnica di diffusione dinamica della luce, DLS, è stato possibile quantificare le dimensioni delle particelle prodotte di BWO e di BNT, una volta cappate con cappanti quali per esempio il citrato, in soluzione acquosa, nonché il loro grado di dispersione nel solvente (acqua; Figura 4).

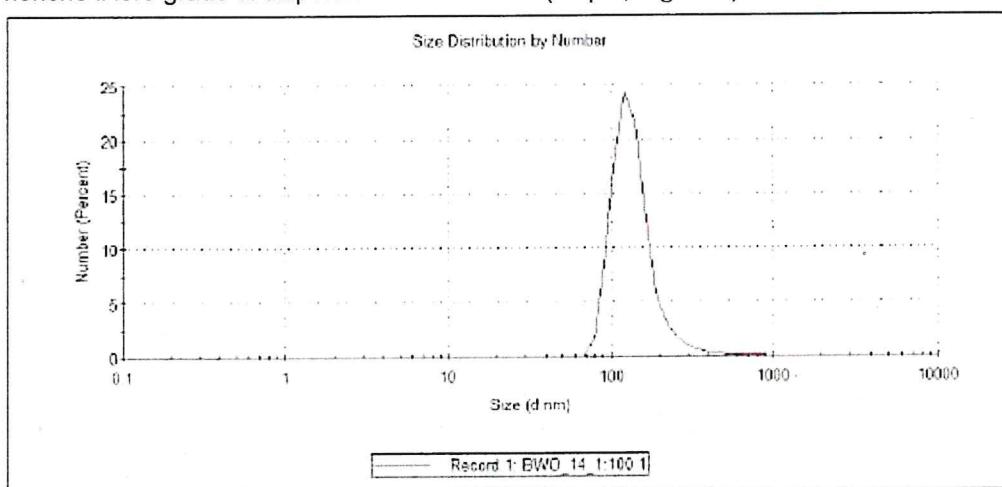


Figura 4: analisi di diffusione dinamica della luce, DLS, di un campione di particelle di BWO-cappato-citrato sintetizzato presso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona per via idrotermale. Condizioni di sintesi: $T = 190^{\circ}\text{C}$ per 1 ora, solvente = acqua deionizzata.

Le analisi TEM (transmission electron microscopy, microscopia a trasmissione di elettroni), svolte presso il Dipartimento di Chimica della Humboldt-Universität di Berlino, hanno confermato la composizione dei prodotti sintetizzati e hanno fornito un'immagine del campione dalla quale dedurre forma e dimensioni (Figura 5 e Figura 6).

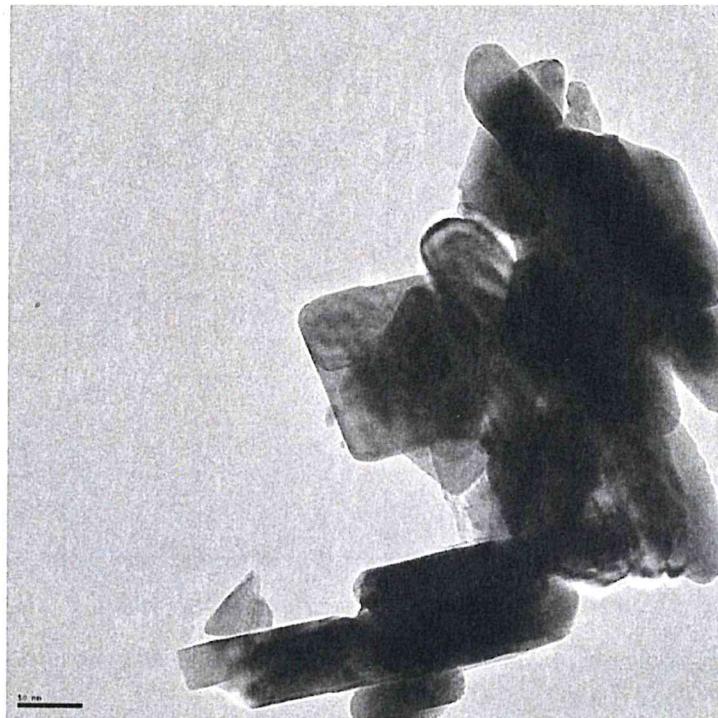


Figura 5: Esempio di un'immagine acquisita al microscopio elettronico a trasmissione di un campione di BWO sintetizzato presso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università di Verona, e analizzato al TEM presso il Dipartimento di Chimica della Humboldt-Universität di Berlino

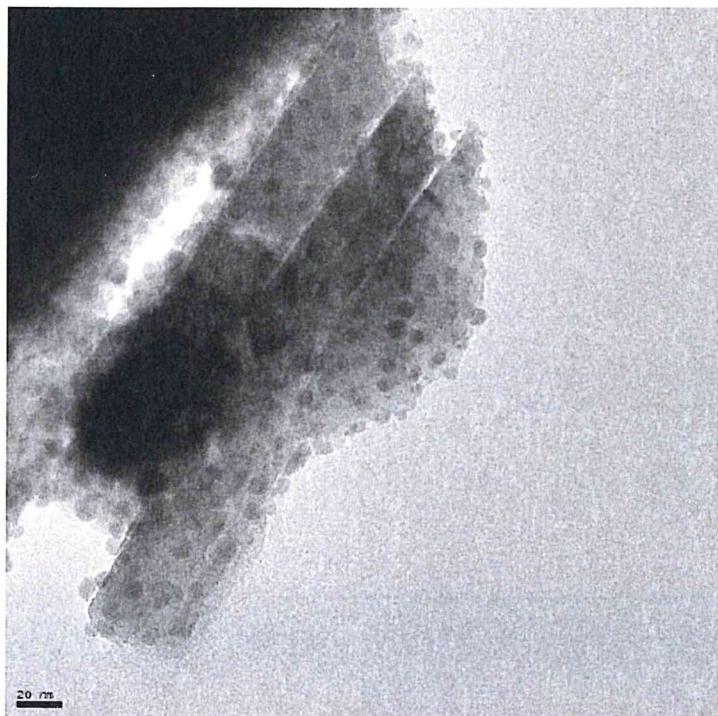


Figura 6: Esempio di un'immagine acquisita al microscopio elettronico a trasmissione di un campione di BNT sintetizzato presso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università di Verona, e analizzato al TEM presso il Dipartimento di Chimica della Humboldt-Universität di Berlino

Le misure di impedenza hanno permesso di confermare la natura piezoelettrica delle polveri di BNT e BWO prodotte. Un circuito equivalente proposto in letteratura per un materiale piezoelettrico non polarizzato e meccanicamente costretto (**Figura 7**), quale una pastiglia durante la misura di impedenza, ben si addice a descrivere il comportamento di BWO e BNT prodotti presso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona (**Figura 8**).

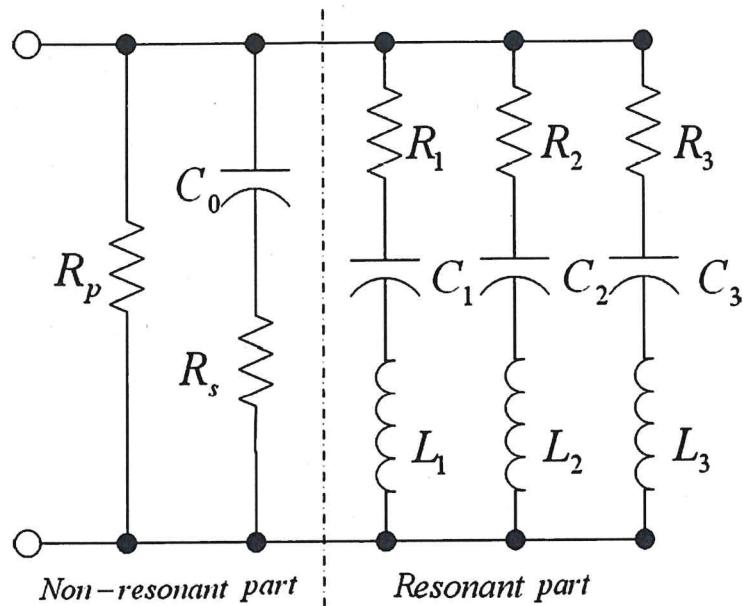


Figura 7: Circuito equivalente per un materiale piezoelettrico non polarizzato e costretto meccanicamente, quale una pastiglia per spettroscopia di impedenza

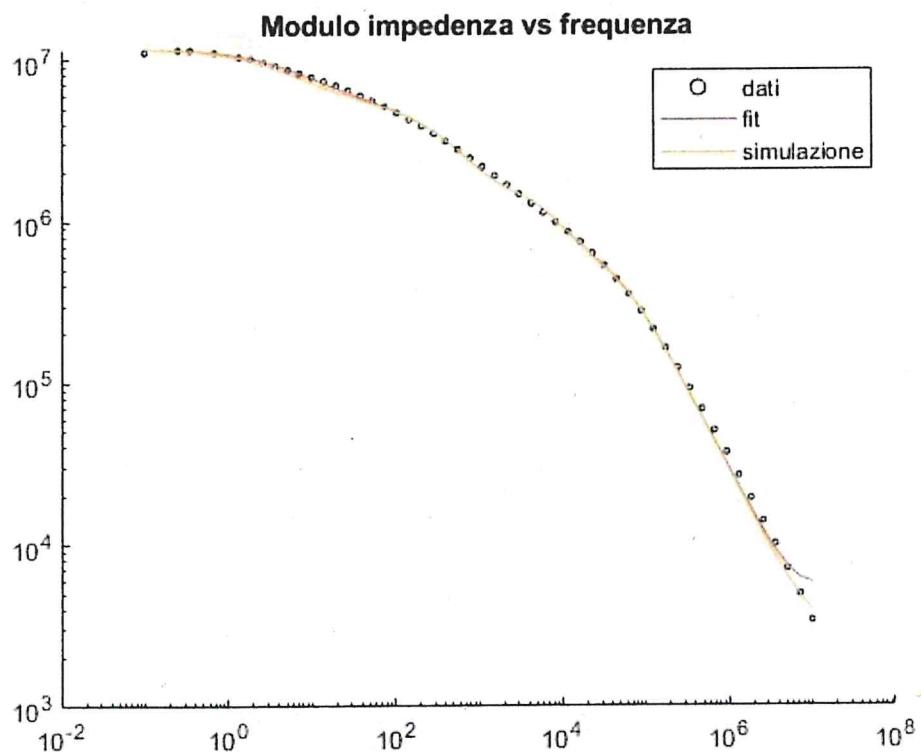


Figura 8: Esempio di fitting dei dati ottenuti attraverso le misure di impedenza su di un campione di BWO sintetizzato presso i laboratori del Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona. Il modulo dell'impedenza è in Ohm, le frequenze in Hz

Sede di svolgimento dell'attività

Le attività descritte si sono svolte fra il Dipartimento di Biotecnologie dell'Università degli Studi di Verona, Italia (Ca' Vignal 1) e il Dipartimento di Chimica della Humboldt-Universität di Berlino, Germania.

Verona, 11/11/2021

Firma del Destinatario

Nicola De Sant

Firma del Destinatario

Francesco Mazzoni

Firma del Referente/Tutor per la Ricerca

Aeffe



Unione europea
Fondo sociale europeo



REGIONE DEL VENETO

**Regione del Veneto
Giunta Regionale
Direzione Formazione e Istruzione**

**ABSTRACT DI RICERCA
(intervento assegni di ricerca)**

DGR n. 1463 del 08/10/2019

Cod. Ente: 1695 Rag. Sociale Università degli studi di Verona Asse Occupabilità

Titolo progetto Smart fabrics: tessuti integrati con nanocompositi piezoelettrici flessibili per la produzione di energia elettrica da energia meccanica
cod. 1695-0019-1463-2019 **COD. CUP:** B35J19001510002

Cod. Intervento 1695/10260495-001/231/DEC/20

Titolo dell'intervento: SMART FABRICS: TESSUTI INTEGRATI CON NANOCOMPOSITI PIEZOLETTTRICI FLESSIBILI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA ENERGIA MECCANICA: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DI NANOMATERIALI PIEZOLETTTRICI E INCORPORAZIONE IN POLIMERI

Relativamente all'intervento in oggetto che si è svolto nel **periodo dal 30/09/2020 al 30/06/2021** viene riportato un breve abstract sull'attività di ricerca svolta

Il primo periodo del progetto ho svolto principalmente ricerca bibliografica sui nanocompositi e sulla matrice polimerica che servivano da base per il device piezoelettrico. La scelta dei composti più performanti per il progetto (Bi_2WO_6 e $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$) l'ho ponderata su vari aspetti, come: possibilità di sintetizzare le nanoparticelle in acqua, impiego di composti economici e buone proprietà ferro/piezoelettriche del composito finale. Ho scelto di lavorare con PVDF, come matrice polimerica in cui inglobare le nanoparticelle, perché oltre ad essere ecologico ha anche proprietà piezoelettriche quando sintetizzato in fase β .

Dopo il primo periodo di ricerca bibliografica ho iniziato a sintetizzare le nanoparticelle di Bi_2WO_6 e $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ con l'impiego di tecniche idrotermali (bomba idrotermale e reattore microonde). Ho sintetizzato fin da subito nanoparticelle di Bi_2WO_6 con una buona cristallinità, tuttavia aggregavano facilmente formando delle microsfere di grandi dimensioni (μm). Perciò ho cercato di variare alcuni parametri di sintesi (pH, temperature, concentrazione dei precursori) per modulare le dimensioni e la morfologia delle particelle. Inoltre, per evitare l'aggregamento ho provato a ricoprire (capping) le nanoparticelle con un tensioattivo in modo da renderle più stabili in soluzione.

Per quanto riguarda la sintesi di $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, ho ottenuto delle nanoparticelle con una buona cristallinità con l'utilizzo della bomba idrotermale, ma come per il Bi_2WO_6 anche queste nanoparticelle aggregavano. Ho provato a sintetizzare tale composto in reattore a microonde, per cercare di ottenere dei nanorods (effetto piezoelettrico maggiore), ma a causa delle alte pressioni raggiunte durante la sintesi non è stato possibile impiegare questa tecnica.

Per definire la fase, la cristallinità e la purezza delle nanoparticelle ho utilizzato la tecnica di diffrazione a raggi X (XRD). Dopo aver messo a punto la sintesi ho caratterizzato le nanoparticelle con il DLS per studiarne la dimensione in soluzione e il loro grado di dispersione. Mentre ho fatto l'analisi TEM (microscopia a trasmissione elettronica) per avere un'immagine della morfologia e delle dimensioni delle nanoparticelle. Quest'ultima tecnica l'ho usata durante il mio periodo di scambio presso l'Institut für Chemie della Humboldt-Universität. Inoltre, nel periodo di scambio in Germania ho fatto delle sintesi con cappanti diversi sempre con metodo idrotermale e sol-gel.

Al ritorno dal periodo di scambio ho lavorato all'incorporazione delle nanoparticelle nel polimero e al deposito, per mezzo di tecnica dropcasting, di tale composito su vetrino per la produzione della base del device.

Verona , 30/06/2021

Firma del Destinatario (assegnista) Maria Luisa Speranza

Firma del Referente per la ricerca (prof.)

Firma del responsabile di progetto
(prof. Speghini)



Unione europea
Fondo sociale europeo



REGIONE DEL VENETO

**Regione del Veneto
Giunta Regionale
Direzione Formazione e Istruzione**

**ABSTRACT DI RICERCA
(intervento assegni di ricerca)**

DGR n. 1463 del 08/10/2019

Cod. Ente: 1695 Rag. Sociale Università degli studi di Verona Asse Occupabilità

Titolo progetto Smart fabrics: tessuti integrati con nanocompositi piezoelettrici flessibili per la produzione di energia elettrica da energia meccanica
cod. 1695-0019-1463-2019 **COD. CUP:** B35J19001510002

Cod. Intervento 1695/10260495-001/231/DEC/20

Titolo dell'intervento: SMART FABRICS: TESSUTI INTEGRATI CON NANOCOMPOSITI PIEZOLETTICI FLESSIBILI PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA ENERGIA MECCANICA: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DI NANOMATERIALI PIEZOLETTICI E INCORPORAZIONE IN POLIMERI

Relativamente all'intervento in oggetto che si è svolto nel **periodo dal 12/07/2021 al 10/10/2021** viene riportato un breve abstract sull'attività di ricerca svolta

Incorporando un materiale piezoelettrico sotto forma di nanoparticelle (filler) in un polimero (matrice) si può ottenere un generatore di corrente: applicando uno sforzo meccanico al composito, esso viene distorto, in virtù della flessibilità della matrice polimerica; lo sforzo, trasferito al filler piezoelettrico, viene convertito in una differenza di potenziale (è questo l'effetto piezoelettrico), che può essere sfruttata ponendo due elettrodi su due facce opposte del composito.

La spettroscopia di impedenza permette di raccogliere i dati (parte reale e parte immaginaria) di impedenza, ammettenza, costante dielettrica e "capacitanza". A partire da questi dati è possibile quantificare le componenti del circuito equivalente (resistenze, cappacitorie e induttori) che descrive il comportamento del materiale piezoelettrico, dal quale possono venire calcolati: (1) il fattore di accoppiamento efficacie, effective coupling factor, k_{eff} , che è una misura dell'efficienza della trasformazione di energia meccanica in energia elettrica e vice versa; (2) il fattore di merito, mechanical quality factor, Q_m .

Sono state svolte misure di impedenza su pastiglie di polveri (compresse) di campioni di BNT (bismuto sodio titanato) e di BWO (bismuto tungstato).

Verona , 11/10/2021

Firma del Destinatario (assegnista) Francesco Mazzoni
Firma del Referente per la ricerca (prof. Speghini) Francesco Mazzoni
Firma del responsabile di progetto (prof. Speghini) Francesco Mazzoni