



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca e sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di materiali
anodici con prestazioni migliorate. Caratterizzazione preliminare dei
materiali anodici mediante analisi SEM e TGA

A. Pozio, M. Carewska, A. Masci, R. D'Amato, M. Falconieri, G.B. Appetecchi

RICERCA E SVILUPPO DI MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI MATERIALI ANODICI CON PRESTAZIONI MIGLIORATE. CARATTERIZZAZIONE PRELIMINARE DEI MATERIALI ANODICI MEDIANTE ANALISI SEM E TGA.

A. Pozio, M. Carewska, A. Masci, R. D'Amato, M. Falconieri, G.B. Appetecchi (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Descrizione delle attività svolte e risultati	5
<i>Sintesi dei materiali attivi preparati</i>	5
<i>TiO₂ elettrochimico</i>	5
<i>TiO₂ laser</i>	7
<i>TiO₂ commerciale</i>	7
<i>Analisi SEM</i>	7
<i>Parte sperimentale</i>	7
<i>Risultati</i>	8
<i>Analisi TGA</i>	9
<i>Parte sperimentale</i>	9
<i>Risultati</i>	9
Conclusioni	10
Riferimenti bibliografici	10
Abbreviazioni ed acronimi	10

Sommario

Il presente rapporto descrive la procedura di sintesi e la caratterizzazione preliminare di differenti tipologie di ossido di titanio (TiO_2), ottenuto secondo diverse procedure e metodologie, da impiegarsi come materiale attivo anodico in batterie litio-ione per applicazioni alla rete elettrica. L'ossido di titanio sintetizzato per via elettrochimica è stato comparato con un altro materiale TiO_2 sintetizzato (anch'esso in ENEA) mediante pirolisi laser e con TiO_2 commerciale.

I materiali attivi TiO_2 sono stati caratterizzati in termini di morfologia delle particelle e stabilità termica mediante, rispettivamente, SEM (microscopia a scansione elettronica) e TGA (analisi termo-gravimetrica).

I risultati ottenuti hanno mostrato che il processo di sintesi sviluppato in ENEA permette la crescita molto regolare di nano-tubi di TiO_2 da un substrato di titanio i quali mostrano dimensioni molto omogenee. Inoltre TiO_2 , distaccato dal substrato di titanio, mostra una granulometria nano-metrica al pari del materiale preparato per pirolisi laser e di quello commerciale. Analisi termo-gravimetrica ha evidenziato che la superficie di TiO_2 preparato per pirolisi laser è ricoperta da particelle di carbone, rappresentando un aspetto indubbiamente positivo ai fini di applicazioni in batterie al litio. Le attività sono state eseguite nel periodo ottobre 2011 - settembre 2012.

Introduzione

L'attività prevista nell'obiettivo B riguarda la ricerca di materiali anodici per celle al litio particolarmente adatte per le applicazioni nelle reti elettriche, con l'obiettivo di migliorare le prestazioni degli anodi prodotti mantenendo bassi il costo e l'impatto ambientale. Tra i materiali selezionati figura l'ossido di titanio a motivo della sua elevata capacità (175 mA h g^{-1}), stabile tensione di cella durante quasi tutta la durata della scarica, ottima ciclabilità, basso costo ed impatto ambientale [1]. Nel precedente anno di attività sono stati sintetizzati per via elettrochimica nano-tubi di TiO_2 ottenuti (per accrescimento) su un substrato di titanio (mediante ossidazione del titanio metallico) [2]. Test elettrochimici hanno mostrato prestazioni piuttosto promettenti e, pertanto, è stato deciso di proseguire la ricerca su tali materiali nel periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012.

Tuttavia, l'esiguo deposito di TiO_2 (su substrato di titanio) ha reso difficoltosa la determinazione esatta della capacità degli elettrodi preparati, stimata comunque insufficiente per applicazioni in batteria. Ne deriva, pertanto, la necessità di sintetizzare quantità più elevate di TiO_2 che possano, successivamente, essere rimosse dal substrato di titanio e quantificate. Lo scopo è quello di utilizzare TiO_2 ottenuto in tal modo come materiale attivo in anodi aventi capacità (per unità di area attiva) di interesse per applicazioni pratiche alla rete elettrica.

Al fine di perseguire tali obiettivi sono state preparate in ENEA, mediante sintesi elettrochimica, quantità più elevate di TiO_2 con lo scopo di ottenere materiali solidi aventi granulometria nanometrica e controllata. Inoltre, le caratteristiche di tali materiali sono state comparate con quelle di TiO_2 preparato mediante pirolisi laser nei laboratori ENEA, UTMAT-SUP e con TiO_2 commerciale. I materiali sono stati caratterizzati in termini di morfologia e tipologia delle particelle e stabilità termica mediante SEM e TGA, rispettivamente. I risultati ottenuti, riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012, sono riportati nel presente rapporto tecnico.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Sintesi dei materiali attivi preparati

TiO₂ elettrochimico

L'ossido di titanio è stato preparato mediante elettrosintesi a partire da dischetti di titanio (grado 1, Titania, Terni) aventi diametro pari e spessore pari a 15 mm e 0.5 mm, rispettivamente. I campioni (inseriti in un supporto in PTFE), avevano un area attiva pari a 1 cm^2 . La crescita dei nano-tubi di TiO_2 sulla superficie del titanio metallico è stata ottenuta attraverso un processo suddiviso in cinque fasi distinte:

- A. pre-trattamento chimico della superficie metallica;
- B. pre-anodizzazione galvanostatica;
- C. anodizzazione potenziostatica;
- D. trattamento termico sotto vuoto a bassa temperatura;
- E. trattamento termico in aria ad alta temperatura.

A. Pre-trattamento chimico della superficie metallica

I campioni di titanio sono stati sottoposti ad un processo di decapaggio chimico in una soluzione composta da 5 ml di HF (Carlo Erba) e 15 ml di HNO₃ (Air Products) diluendo con acqua distillata fino ad un volume di 100 ml. Il trattamento consente di eliminare lo strato di ossido superficiale e le eventuali impurezze presenti sulla superficie metallica.

B. Pre-anodizzazione galvanostatica

Questo processo permette di ottenere uno strato di ossido uniforme (sulla superficie di Ti). Il disco di titanio è stato accoppiato con un contro-elettrodo di platino in una cella contenente una soluzione acquosa 1M di KOH (Carlo Erba). Successivamente è stata applicata una densità di corrente pari a 1 mA cm⁻² per tre minuti (alla temperatura di 25°C) mediante un potenziostato/galvanostato Solartron 1286.

C. Anodizzazione potenziostatica

La crescita dei nano-tubi di TiO₂, è stata ottenuta mediante anodizzazione potenziostatica dell'elettrodo di titanio, accoppiato con un elettrodo di platino, in una soluzione di glicole etilenico (Ashland) contenente 1% in peso di H₂O distillata e 0.2% (peso) di NH₄F (Carlo Erba). Una tensione costante pari a 60 mV è stata applicata per un tempo di 3 ore con un potenziostato/galvanostato Aldrich PS251-2. La corrente è stata misurata con un multimetro Keithley 2000 e registrata (nel tempo) con un acquisitore Madge-Tech Volt101 posto in serie ad una resistenza calibrata (300 Ω) Leeds and Northrup. L'intero *set-up* sperimentale è rappresentato in Figura 1.

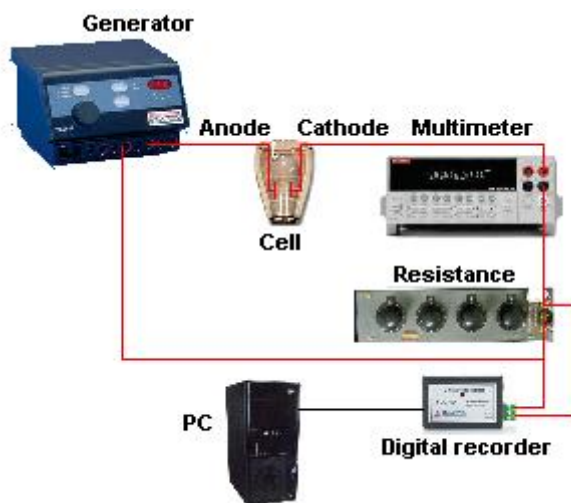


Figura 1. Set-up sperimentale utilizzato nella fase di anodizzazione dell'elettrodo di titanio.

D. Trattamento termico sotto vuoto a bassa temperatura

Dopo la fase di anodizzazione i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento termico a 90°C per 3 ore sotto vuoto al fine di eliminare l'acqua residua proveniente dal processo di anodizzazione.

E. Trattamento termico in aria ad alta temperatura

I campioni provenienti dalla fase di essiccazione sotto vuoto sono stati sottoposti ad un trattamento termico ad elevata temperatura allo scopo di cristallizzare i nano-tubi di TiO₂, ottenuti in fase amorfa dopo il processo di anodizzazione, in modo da poterne ottimizzare le prestazioni all'interno della batteria. Difatti, le proprietà di TiO₂ dipendono dalla cristallinità e morfologia del materiale che, generalmente, si presenta

in tre forme principali, denominate anatase (struttura tetragonale), rutilo (tetragonale) e brookite (ortorombica), che differiscono per la struttura cristallografica. La forma anatase è generalmente preferita come materiale anodico per batterie a causa del maggiore grado di intercalazione del catione litio all'interno del reticolo cristallino.

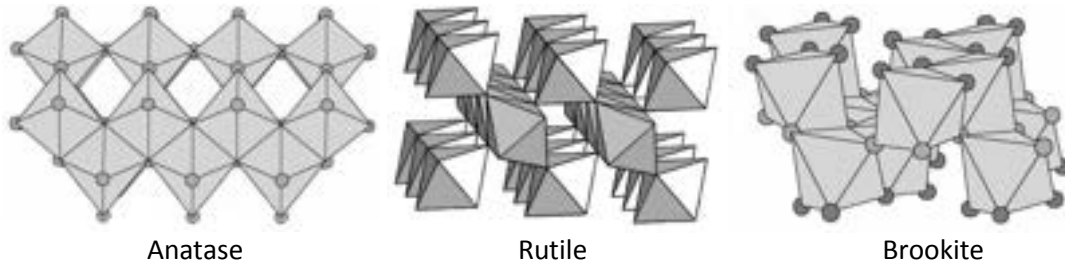


Figura 2. Struttura cristallina delle forme principali di TiO_2 .

La cristallizzazione della struttura anatase inizia, ad una temperatura di $280^{\circ}C$, a partire dalla regione più interna dei nano-tubi, lasciando amorfa la parte esterna. Il processo è indipendentemente dal tipo di atmosfera. L'incremento della temperatura favorisce la crescita dei cristalliti all'interno dei nano-tubi. A $430^{\circ}C$, in ambiente d'ossigeno, inizia anche la formazione della fase rutilo all'interfaccia nano-tubo/titanio metallico. Tuttavia, questo processo non influenza la cristallizzazione dei nano-tubi nella forma anatase. Un trattamento termico ottimale deve essere condotto in ambiente di ossigeno puro anidro a $580^{\circ}C$ al fine di evitare un'abnorme crescita della fase rutilo all'interfaccia che può provocare distacco e/o fratture dell'intero substrato di ossido di titanio dal supporto metallico. Questo fenomeno è confermato da dati riportati in letteratura.

I campioni costituiti da nano-tubi TiO_2 (supportati su un disco di Ti) provenienti da anodizzazione sono stati inseriti in un forno tubolare Lenton e sottoposti ad un trattamento termico in aria per 1 ora a $580^{\circ}C$ ad una velocità di riscaldamento pari a $2^{\circ}C\ min^{-1}$.

TiO₂ laser

Questa tipologia di TiO_2 è stata sintetizzata nei laboratori ENEA UTMAT-SUP mediante pirolisi laser di titanio tetraisopropile. Dettagli sulla sintesi sono riportati nel riferimento bibliografico [3]. L'ossido di titanio è stato ottenuto in granulometria manometrica aventi diametro pari a 20-30 nm. Le particelle sono agglomerate in aggregati che (mediante misure di Dynamic Light Scattering) mostrano un raggio idrodinamico attorno a 180 nm. La fase cristallina è composta principalmente dalle fasi anatase come mostrato da misure Raman.

TiO₂ commerciale

Ossido di titanio commerciale avente granulometria nanometrica (denominato P25) è stato acquistato da Evonik e caratterizzato a scopo di confronto.

Analisi SEM

Parte sperimentale

L'analisi morfologica dei materiali investigati è stata condotta mediante misure SEM utilizzando un FESEM Zeiss Auriga con un potenziale di estrazione pari a 1.5 keV ed una *working Distance* pari a 5.4 mm in modo da ottimizzare il risultato finale dell'immagine. Le analisi composizionali sono state effettuate

utilizzando un detector EDX (Energy Dispersive X-Ray) Bruker Quantax, che analizza i raggi X creati dall'interazione tra gli elettroni accelerati del FESEM con quelli del campione bersaglio. Le condizioni operative del FESEM sono state selezionate in maniera da ottimizzare la quantità di segnale analizzata dal rilevatore.

Risultati

La Figura 3 illustra immagini SEM dei nano-tubi di TiO_2 ottenuti per via elettrochimica. Si osserva chiaramente la crescita dei nano-tubi sul substrato di Ti che presentano altezza e diametro piuttosto omogenei oltre ad essere ben allineati.

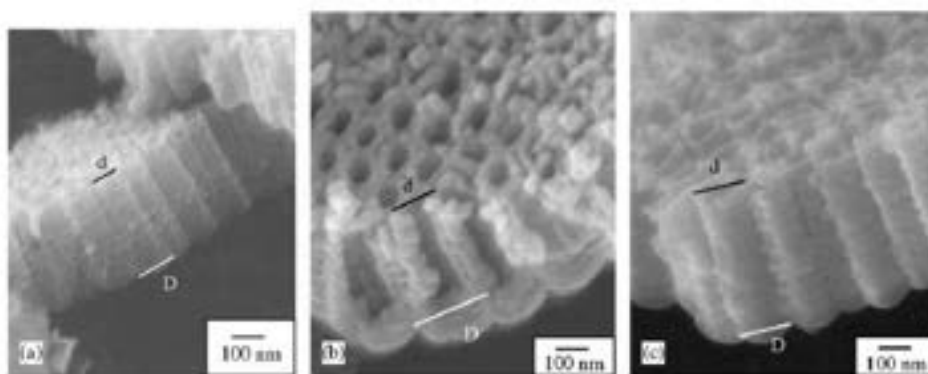


Figura 3. Immagini SEM dei nano-tubi di TiO_2 ottenuti per via elettrochimica.

In Figura 4 sono riportate immagini SEM relative ad anodi TiO_2 ottenuto mediante differenti metodologie.

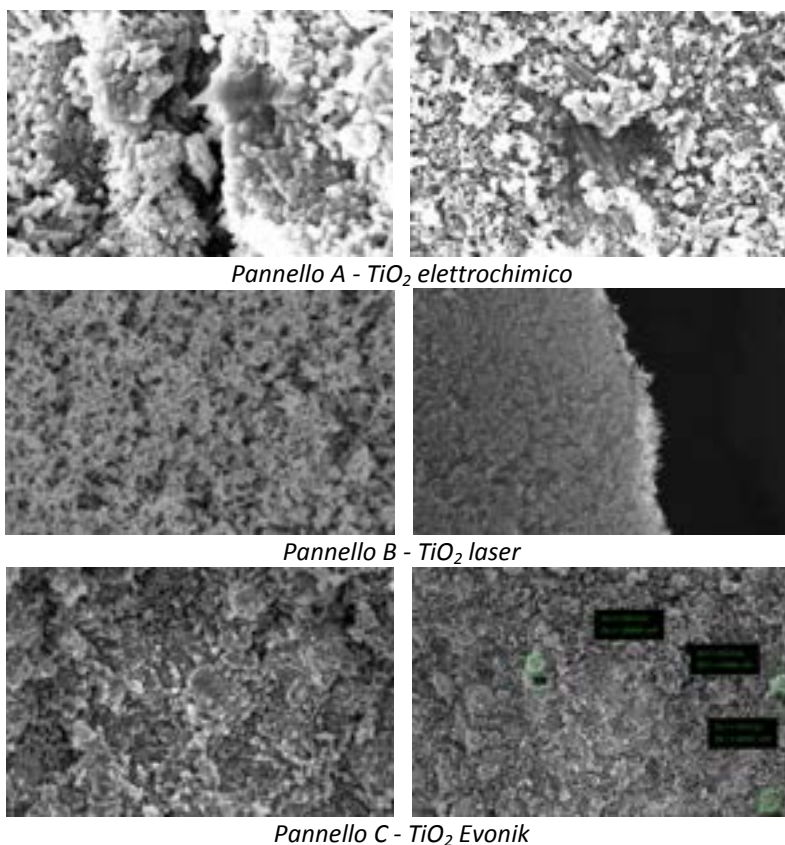


Figura 4. Immagini SEM relative a TiO_2 ottenuto mediante differenti metodologie (vedi legenda).

Si osserva una granulometria avente dimensione nanometrica abbastanza uniforme per tutti i tipi di TiO_2 investigati che presentano agglomerati (micrometrici) delle relative particelle.

Analisi TGA

Parte sperimentale

Le misure di stabilità termica sono state eseguite in flusso (100 ml min^{-1}) di aria sintetica (onde evitare contaminazione con l'esterno) mediante un calorimetro Q600 SDT TG-DTA a scansione differenziale. Ossido di alluminio ad elevata purezza è stato utilizzato come materiale di riferimento. I test sono stati condotti su campioni, aventi una massa compresa tra 10 e 12 mg, che sono stati alloggiati in crogioli di platino (sezione pari a 0.32 cm^2). I campioni investigati sono stati conservati, manipolati e pesati in un ambiente ad atmosfera controllata (camera secca, tenore umidità $< 10 \text{ ppm}$). La stabilità termica è stata investigata mediante scansioni eseguite a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ dalla temperatura ambiente sino a 600°C .

Risultati

Misure di stabilità termica sono state eseguite su TiO_2 ottenuto per pirolisi laser. Questa tecnica consente di ottenere ossido di titanio ricoperto da particelle di carbone che risultano generalmente indesiderate. Di converso, la presenza di carbone sul materiale risulta di interesse per applicazioni in batterie al litio dato che la copertura dei materiali attivi (che presentano bassa conduzione elettronica) con un conduttore elettronico risulta di vitale importanza per le prestazioni del dispositivo elettrochimico. Pertanto la presenza di carbone su TiO_2 preparato per tecnica laser è stata investigata mediante analisi TGA. I risultati sono riportati in Figura 5 in termini di curva termo-gravimetrica (peso campione in funzione della temperatura) e relativa derivata. Si osserva un decremento progressivo della massa del campione dalla temperatura ambiente sino a 400°C dovuto alla perdita di acqua (sino 100°C) assorbita dall'ambiente esterno e, a partire da 100°C , alla combustione del carbone presente nel campione. Dopo 400°C (massa del campione pari a 95% rispetto quella iniziale) si osserva una diminuzione più rapida della massa del campione, evidenziata dal netto picco della derivata del peso (Figura 5), dovuta alla decomposizione termica di TiO_2 . A temperature superiori a 450°C la perdita in peso risulta molto meno accentuata in seguito alla formazione di composti termicamente stabili alle alte temperature.

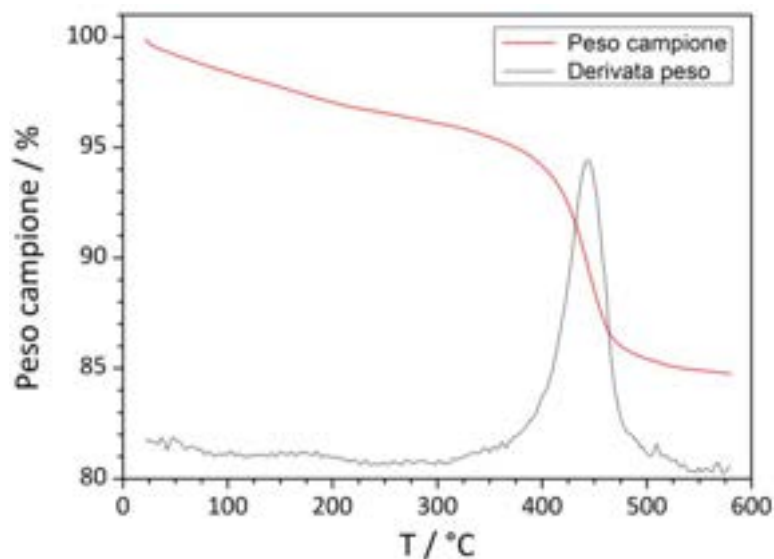


Figura 5. Curva termo-gravimetrica di TiO_2 preparato mediante pirolisi laser. Velocità di scansione: $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Conclusioni

Il presente rapporto descrive la procedura di sintesi e la caratterizzazione preliminare, mediante SEM e TGA, di materiali attivi TiO_2 , sintetizzati secondo differenti metodologie, per anodi compositi in batterie litio-ione per applicazioni alla rete elettrica. L'ossido di titanio sintetizzato per via elettrochimica in ENEA è stato comparato con un altro materiale TiO_2 sintetizzato (anch'esso in ENEA) mediante pirolisi laser e con TiO_2 commerciale. I risultati ottenuti hanno mostrato che il processo di sintesi sviluppato in ENEA permette la crescita molto regolare di nano-tubi di TiO_2 da un substrato di titanio i quali mostrano dimensioni molto omogenee. Inoltre TiO_2 , distaccato dal substrato di titanio, mostra una granulometria nano-metrica al pari del materiale preparato per pirolisi laser e di quello commerciale. Analisi termo-gravimetrica ha evidenziato che la superficie di TiO_2 preparato per pirolisi laser è ricoperta da particelle di carbone, rappresentando un aspetto piuttosto appetibile in vista di un utilizzo del materiale in anodi per batterie al litio.

Riferimenti bibliografici

- [1] K. Kawamura, T. Umegaki, H. Naito, Z. Takehara, T. Yao, J. Appl. Electrochem., 31 (2001) 73.
- [2] M. Pasquali, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, Università di Roma "La Sapienza", Settembre 2011.
- [3] Elisabetta Borsella, Rosaria D'Amato, Fabio Fabbri, Mauro Falconieri, Gaetano Terranova, "Synthesis of nanoparticles by laser pyrolysis: from research to applications" Energia, Ambiente Innovazione, 4-5/2011.

Abbreviazioni ed acronimi

H_2O = ossido di idrogeno

HF = acido fluoridrico

HNO_3 = acido nitrico

KOH = idrossido di potassio

NH_4F = ammonio fluoruro

ppm = parti per milione

PTFE = PoliTetraFluoroEtilene

SEM = Microscopia Scansione Elettronica

TGA = Analisi Termogravimetrica

Ti = titanio metallico

TiO_2 = ossido di titanio